

Relative Intensitäten der Photoelektronenlinien und ihre
Abhängigkeit von den berechneten Wirkungsquerschnitten

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Martti Vulli
aus Jämsä/Finnland

Marburg/Lahn 1977

Relative Intensitäten der Photoelektronenlinien und ihre
Abhängigkeit von den berechneten Wirkungsquerschnitten

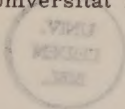
INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



vorgelegt von

Martti Vulli

aus Jämsä/Finnland

Marburg/Lahn 1977



Vom Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als Dissertation angenommen am 27.6.1977

Tag der mündlichen Prüfung: 30.6.1977

Berichterstatter: Prof. Dr. K. Starke

Mitberichterstatter: Prof. Dr. F. Hensel

Meiner Frau und meiner Tochter gewidmet

1.1	Einleitung	1
1.2	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Menschheit	2
1.3	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Natur	3
1.4	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Gesellschaft	4
1.5	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Kultur	5
1.6	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Religion	6
1.7	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Politik	7
1.8	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Wirtschaft	8
1.9	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Kunst	9
1.10	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Philosophie	10
1.11	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Medizin	11
1.12	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Landwirtschaft	12
1.13	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Industrie	13
1.14	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Marine	14
1.15	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Luftfahrt	15
1.16	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Raumfahrt	16
1.17	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Atomkraft	17
1.18	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Energie	18
1.19	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Umwelt	19
1.20	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Gesundheit	20
1.21	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Ernährung	21
1.22	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Bekleidung	22
1.23	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Wohnung	23
1.24	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Verkehrsmittel	24
1.25	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Kommunikation	25
1.26	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Sicherheit	26
1.27	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Verteidigung	27
1.28	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Diplomatie	28
1.29	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Außenpolitik	29
1.30	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Innenpolitik	30
1.31	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Verwaltung	31
1.32	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Justiz	32
1.33	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Polizei	33
1.34	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Feuerwehr	34
1.35	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Polizei	35
1.36	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Polizei	36
1.37	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Polizei	37
1.38	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Polizei	38
1.39	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Polizei	39
1.40	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Polizei	40
1.41	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Polizei	41
1.42	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Polizei	42
1.43	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Polizei	43
1.44	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Polizei	44
1.45	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Polizei	45
1.46	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Polizei	46
1.47	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Polizei	47
1.48	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Polizei	48
1.49	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Polizei	49
1.50	Die Bedeutung der Wissenschaften für die Polizei	50

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1. 1.	Überblick über Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	3
1. 2.	Einige Anwendungsgebiete der XPS	9
2.	Theoretischer Teil	10
2. 1.	Bisherige Kenntnisse über die Abhängigkeit der relativen Photoelektronenintensitäten von den berechneten Wirkungsquerschnitten	10
2. 2.	Ermittlung der Wirkungsquerschnitte auf Grund der Röntgenabsorptionstheorie	12
2. 2. 1.	Extrapolation der Sprungverhältnisse an Absorptionskanten	14
2. 2. 2.	Photoabsorptionskoeffizienten der Elemente	17
2. 2. 3.	Photoelektrische Wirkungsquerschnitte der Elemente als Funktion der Ordnungszahl	18
2. 3.	Wirkungsquerschnitte für WXY-Auger-Übergänge in XPS-Spektren	24
2. 4.	Unelastische Streulängen der Photoelektronen	26
2. 4. 1.	Ermittlung der Abhängigkeit der Streulänge λ_e von der Energie und der absorbierenden Materie	27
2. 5.	Abhängigkeit der Intensität von der Messgeometrie	32
2. 6.	Abschätzung der XPS-Nachweisgrenzen für Elemente	34
3.	Experimenteller Teil	36
3. 1.	Photoelektronenspektrometer	36
3. 1. 1.	Das Vakuumsystem	36
3. 1. 2.	Analyse der Energieverteilung von Photoelektronen	38

3.1.3.	Bestimmung der Spektrometereigenschaften	41
3.1.4.	Messung der Transmission des Analysators	46
3.1.5.	Ermittlung der Intensitätsverteilung auf der Probenfläche	56
3.2.	Messungen der relativen Intensitäten der Photoelektronenlinien	57
3.2.1.	Durchführung der ersten Messreihe (MR I)	57
3.2.2.	Messverfahren in der zweiten Messreihe (MR II)	65
3.3.	Messung der unelastischen Streulängen für Photoelektronen	70
3.3.1.	Eichung der Mikrowaage	72
4.	Ergebnisse und Diskussion	76
4.1.	Relative Intensitäten der gemessenen Elemente	76
4.1.1.	Messreihe I	76
4.1.2.	Messreihe II	79
4.2.	Intensitätsverhältnisse der Photoelektronen- linien bei gegebener Ordnungszahl	91
4.3.	Auswertung der λ_{exp} -Messungen	95
4.3.1.	Besprechung der gemessenen λ_{exp} -Werte	101
4.4.	Möglichkeiten der Anwendung der quantita- tiven XPS	107
4.4.1.	Abschätzung der Nachweisempfindlichkeit der XPS	108
4.4.2.	Messung von Verbindungen und Legierungen	114
4.4.3.	Vergleich der XPS mit anderen Methoden zu Oberflächenuntersuchungen	115
5.	Zusammenfassung	119
6.	Danksagungen	121
7.	Literaturverzeichnis	122

1. Einleitung

In der Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird die Energieverteilung der mit Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen gemessen. Die Methode wird mit der Abkürzung ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) bezeichnet oder, wie in der vorliegenden Arbeit mit XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Diese Bezeichnung begrenzt den modernen Zweig der Spektroskopie nicht nur als eine Methode der Chemie. Andere verwandte Methoden der XPS sind u. a. Ultraviolettlicht-Photoelektronenspektroskopie (UPS), Auger-Elektronenspektroskopie (AES) und Energieverlustspektroskopie (ELS = Energy Loss Spectroscopy), die aber im Rahmen dieser Arbeit nur zum Vergleich herangezogen werden.

XPS ist eine Oberflächenuntersuchungsmethode, die Information aus der Tiefe von etwa 20-100 Å der Probe liefert. Ursprünglich wurde sie zur Bestimmung der Bindungsenergien der Rumpf- sowie auch Valenzelektronen für Elemente und chemische Verbindungen angewandt. Nach der raschen Entwicklung in den letzten zehn Jahren hat die Methode zu quantitativen Untersuchungen in der Chemie, der Halbleiterforschung, der Oberflächenphysik und -chemie und der Medizin gedient. Da die erwähnten Messungen Einzeluntersuchungen waren, die nicht ohne weiteres auf andere Probleme übertragbar sind, war es das Ziel der vorliegenden Arbeit aufzuklären, wie die Möglichkeiten der quantitativen XPS-Analyse im ganzen Bereich des Periodensystems sind. Es war auch nützlich festzustellen, ob mit der XPS auch leichtere Elemente und mit welchen Nachweisgrenzen zu messen sind; also ob XPS die Nachweislücke der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRFA) bei leichteren Elementen ($Z < 9$) ausfüllen kann. Jedenfalls könnte die XPS das Analysenpotential neben vorhandener XRFA als wirk-

liche Oberflächenmethode verbessern.

In der vorliegenden Arbeit werden die berechneten Wirkungsquerschnitte auf die an reinen Elementen gemessenen relativen Intensitäten bezogen und die semiempirisch ermittelten Nachweisgrenzen für die Elemente dargestellt. Auch die Einflüsse der Oberflächenstruktur, der Restgasadsorption und der chemischen Umgebung auf die Intensitäten der Photoelektronenlinien werden diskutiert. Es wird über Messergebnisse von Streulängen der Photoelektronen berichtet.

1.1. Überblick über Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Technik und Instrumentierung der modernen Photoelektronenspektroskopie sind schon seit vierzig Jahren bekannt gewesen. Im Jahre 1934 hatte R. Herzog (1) die erste Konzeption für einen elektrostatischen Zylinderanalysator veröffentlicht. Ein paar Jahre später entwarf E. Purcell (2) den elektrostatischen Kugelkondensator. Noch frühere Pioniere in der Elektronenspektroskopie waren jedoch H. Robinson (3) und M. DeBroglie (4), die beide in einem magnetischen halbkreisförmigen Analysator Elektronenspektren auf Photoplatte aufgenommen hatten.

Die Messungen mit XPS, oder ESCA wie es damals hiess, fingen erst Anfang sechziger Jahre in grösserem Masse in Uppsala an, wo die neue spektroskopische Methode von K. Siegbahn und seiner Gruppe (5) weiterentwickelt wurde. M. Siegbahn (6), der Vater K. Siegbahns, hatte schon Bindungsenergien der Elektronen mit Hilfe der Röntgenspektroskopie gemessen. Die sprunghafte Entwicklung der XPS in Uppsala ist auf die von M. Siegbahn gegebene Anregung und auf die grosse Erfahrung K. Siegbahns in der β -Spektroskopie zurückzuführen. Durch den Einfluss der β -Spektroskopie besaßen die ersten Photoelektronenspektrometer der Siegbahnschen Gruppe magnetische Analysatoren gegenüber den derzeitigen elektrostatischen. Neben dem Durchbruch der XPS erfolgte der der modernen Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (7) und Auger-Elektronenspektroskopie (8) zu etwa gleicher Zeit. Die grundlegenden Ideen zur Photoelektronenspektroskopie stammen von A. Einstein (Photoeffekt 1905) und die zur Auger-Elektronenspektroskopie von P. Auger (Augereffekt 1923).

Heutzutage steht XPS schon überall in der Welt zur Verfügung dank der leistungsfähigen kommerziellen Photoelektronenspektrometer. Der üblichste kommerzielle Spektrometertyp ist der elektrostatische Kugelanalysator neben dem magnetischen, dem Bremsfeldanalysator und dem elektrostatischen Zylinderanalysator (9). Die modernen Spektrometer gestatten ein Vakuum von $\sim 1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-8}$ Pa ($10^{-6} - 10^{-10}$ Torr) im Analysatorraum zu erzeugen, wo das extreme UHV für empfindlichste Oberflächenuntersuchungen notwendig ist. Die Hauptteile eines Photoelektronenspektrometers sind eine Vakuumkammer mit dem Energieanalysator und dem Detektor, Vakuumpumpen, eine Röntgenröhre und die Zählelektronik. Abb. 1. 1. stellt schematisch die Funktion eines Photoelektronenspektrometers dar.

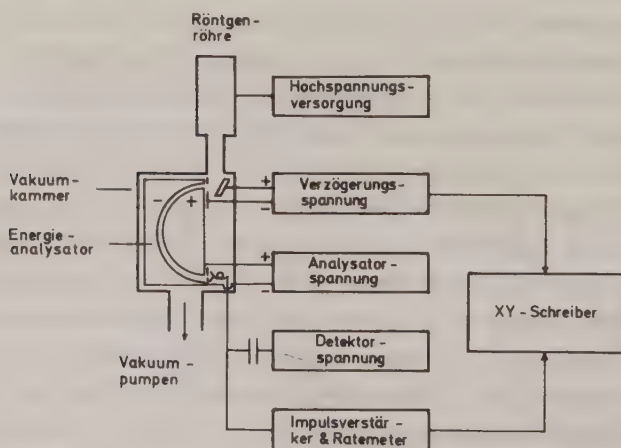


Abb. 1. 1. Blockschema eines elektrostatischen Photoelektronenspektrometers

Die von Röntgenstrahlung ausgelösten Elektronen passieren den als Schmalbandfilter funktionierenden elektrostatischen Kugelanalysator und geraten in den Elektronenvervielfacher. Die Impulse vom Detektor werden weiter in die Zähl Elektronik geleitet. Wird die Impulsrate als Funktion der kinetischen Energie E_k bzw. der Bindungsenergie E_b aufgezeichnet, so bekommt man die sog. Zustandsdichte der Photoelektronen oder noch konventioneller gesagt das Photoelektronenspektrum.

Für die Photoionisation gilt die Einsteinsche Formel des Photoeffekts:

$$E_{h\nu} = E_k + E_b + \phi \quad (1.1.)$$

wobei $E_{h\nu}$ = die Energie der Röntgenstrahlung
 E_b = die Bindungsenergie
 ϕ = die Austrittsarbeit

Die Bindungsenergie ist somit aus Gl. (1. 1.) zu berechnen, wenn $E_{h\nu}$, E_k und ϕ bekannt sind. Zur Veranschaulichung des Photoeffekts zeigt Abb. 1. 2., welche Möglichkeiten dem Atom zustehen nach der Ionisation zu seinem Grundzustand zurückzukehren. Es wird nicht nur ein Photoelektron freigesetzt, sondern dieser Primäreffekt löst auch noch Auger-Elektronen und Röntgenquanten, u. U. eine Kaskade, aus. Die Energie des Auger-Elektrons ist gegeben durch

$$E(WXY) = E_W(Z) + E_X(Z) + E_Y(Z+1) \quad (1.2.)$$

wobei $E(WXY)$ = kinetische Energie des Auger-Elektrons
im Übergang WXY
 $E_W(Z)$ = Bindungsenergie der W-Unterschale im
neutralen Atom Z

$E_X(Z)$ = Bindungsenergie der X-Unterschale ebenso
im neutralen Atom Z

$E_Y(Z+\Delta)$ = Bindungsenergie des Elektrons im Orbital
Y im ionisierten Atom ($Z+\Delta$)

Der Term Δ = Korrektur zum Potential des Y-Elektrons wegen der Änderung der effektiven Kernladung. Die Grösse Δ ist empirisch abzuschätzen und ist normalerweise $\sim 0,6-1,3$. In diesem Zusammenhang sei es erwähnt, dass die kinetische Energie eines Auger-Elektrons schwerer auszurechnen ist als die Bindungsenergie eines Photoelektrons.

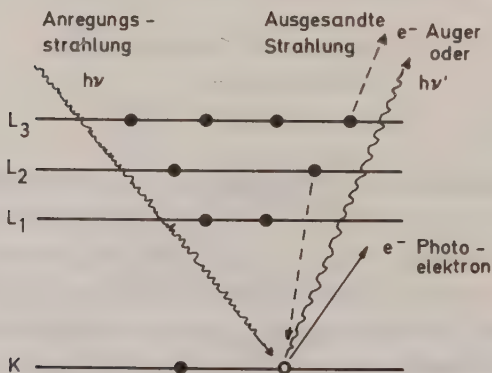


Abb. 1. 2. Die im Zusammenhang einer Photoionisation
enthaltenen Strahlungsarten

Das Auflösungsvermögen moderner Photoelektronenspektrometer ist im allgemeinen ausreichend zum Messen der chemischen Verschiebung, der Spin-Bahn-Kopplung usw. Ohne Monochromatisierung

der Anregungsstrahlung erreicht man die Linienbreite 1.2-1.5 eV für die $4f_{7/2}$ -Linie des Golds. Die gemessene Linienbreite lässt sich aus der Formel (1.3.) berechnen

$$\Delta l_1^2 = \Delta E_x^2 + \Delta E_a^2 + \Delta E_{nat}^2 + \Delta E_f^2 + \Delta E_c^2 \quad (1.3.)$$

Es bedeuten:

- Δl_1 = die gemessene Linienbreite
- ΔE_x = Linienbreite der anregenden Strahlung
- ΔE_a = die innere Auflösung des Analysators
- ΔE_{nat} = die natürliche Breite des betrachteten Elektronenniveaus
- ΔE_f = Linienverbreiterung durch Festkörpereffekte
- ΔE_c = Verbreiterung der Linie wegen der statischen Aufladung der Probe

Die natürlichen Linienbreiten ΔE der Elektronenlinien sind nach der Heisenbergschen Unschärferelation, $\Delta E \cdot \tau \sim h$, abhängig von der durchschnittlichen Lebensdauer τ des entsprechenden Niveaus. Weil die Lebenszeiten für atomare Niveaus sehr kurz sind, etwa $10^{-17} - 10^{-14}$ s, sind die natürlichen Linienbreiten im Bereich 70-0.07 eV. Einige Angaben über die natürliche experimentelle Linienbreite sind in der Tabelle I gesammelt (10). Weil in einem Auger-Übergang immer drei verschiedene Elektronenniveaus beteiligt sind, trägt jedes von ihnen zur Verbreiterung der Auger-Linie bei. Deshalb sind z. B. die KXY-Auger-Linien immer breiter als die entsprechenden K-Photoelektronenlinien.

Tabelle I Experimentell gemessene natürliche Linienbreiten (10)

Elektronenlinie	Z-Bereich	natürliche Linienbreite/eV
1s _{1/2}	1 - 12	< 0.5
2s _{1/2}	13 - 33	~ 0.5 - 6
2p _{1/2}	"	~ 0.5 - 1.3
2p _{3/2}	"	~ 0.06 - 1
3s _{1/2}	34 - 68	~ 3 - 15
3p _{1/2}	"	~ 0.2 - 6
3p _{3/2}	"	~ 0.2 - 8
3d _{3/2}	"	~ 0.1 - 2
3d _{5/2}	"	~ 0.1 - 1.5

Zur Anregung in XPS wird normalerweise $\text{MgK}\alpha$ - oder $\text{AlK}\alpha$ - Strahlung (1486.6 bzw. 1253.6 eV) benutzt, deren Linienbreiten 0.85 eV und 0.7 eV sind. Wenn die beiden genannten Röntgenlinien monochromatisiert werden, betragen die Linienbreiten in der Anregungsstrahlung sogar weniger als 0.2 eV. Weil ΔE_x und ΔE_a die hauptsächliche und grösste Einwirkung auf die gemessene Linienbreite Δ_1 haben, wird sie durch die Monochromatisierung erkennbar verbessert. Ausserdem bleiben die sogenannten Satellitenlinien, d.h. $\text{K}\alpha_{3,4}$ -Linien, die das sonstige Photoelektronenspektrum komplizieren, vom Anregungsspektrum fern. Leider geht auch die Intensität des Spektrums mit einem Faktor von 10^2 bei der Monochromatisierung zurück. Weitere Möglichkeiten zur Anregung bieten ausser $\text{AlK}\alpha$ und $\text{MgK}\alpha$ noch $\text{SiK}\alpha$ (1.740 keV), $\text{CrK}\alpha$ (5.4 keV), $\text{CuK}\alpha$ (8.0 keV) und $\text{YM}\zeta$ (132 eV). Eine zukünftige Anregungsquelle ist möglicherweise auch die Synchrotronstrahlung, deren Vorteile hohe Intensität und

breiter Energiebereich sind. Aber Nachteile sind notwendige Monochromatisierung und dass sie nur in Verbindung mit grossen Elektronenbeschleunigern zur Verfügung steht.

1.2. Einige Anwendungsgebiete der XPS

Seit ihrem Anfang verbreitete sich die XPS-Methode auf mehrere Gebiete der Naturwissenschaften, so dass der Name ESCA nicht mehr zutraf.

In der Chemie hat sich die Methode in quantitativen und qualitativen, Struktur- und Bindungsenergieuntersuchungen bewährt. Eine wichtige Anwendung ist die Untersuchung von Katalysatoren eben wegen der Oberflächenempfindlichkeit der Methode. Als Mass der Empfindlichkeit der XPS wird sogar der ppb-Bereich in quantitativer Analyse angegeben (11).

In der Biochemie ist XPS z. B. zur Untersuchung der Metall-Protein-Bindungen (12) und in der Medizin zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen dem Muskelgewebe und einem Metallimplantat (Ionenaustausch) (13) gebraucht worden. Ein umfangreicher Überblick über die Anwendung der XPS in den Naturwissenschaften ist in dem Übersichtsartikel von Hercules (14) gegeben.

In der Physik wird XPS ausser in der Atomphysik in der Festkörperphysik (Halbleiter- und Oberflächenphysik, Gasadsorptionsphenomena, Epitaxialität) angewandt. Gegenüber der Röntgenspektroskopie, die auch in den vorgenannten Gebieten der Physik eingesetzt worden ist, sollte XPS eine Möglichkeit bieten, die leichteren Elemente im Bereich $2 \leq Z < 9$ nachzuweisen.

2. Theoretischer Teil

2.1. Bisherige Kenntnisse über die Abhängigkeit der relativen Photoelektronenintensitäten von den berechneten Wirkungsquerschnitten

Die Intensität der gemessenen Photoelektronenlinie hängt hauptsächlich von der Wechselwirkung zwischen dem gegebenen Orbital und der Anregungsstrahlung ab. Zur Photoabsorption der verschiedenen Elektronenschalen tragen u. a. die Besetzung des Niveaus, die Symmetrie der Schale und sogar die chemische Umgebung bei.

Die folgende Gleichung kann für die Intensität der j-Photoelektronenlinie geschrieben werden

$$I_{ej} = G_o f_b \sigma_j g(\theta, Z) \varphi \lambda_{ej} \frac{\sin \varphi_2}{\sin \varphi_1} f(\lambda_x, \lambda_{ej}) \quad (2.1.)$$

In der Gl. (2.1.) bedeuten:

$G_o = I_x D_o A_o \Omega_o / 4\pi$ = Geometriefaktor

I_x = Röntgenfluss der charakteristischen Strahlung auf der Probe

D_o = Detektoransprechwahrscheinlichkeit

A_o = effektive gemessene Fläche der Probe

Ω_o = Empfangsraumwinkel des Analysators

f_b = Transmission des Analysators

σ_j = Wirkungsquerschnitt im ganzen Raumwinkel

$g(\theta, Z) = 1 - \beta_{nl} (3 \cos^2 \theta - 1) / 4$ = Asymmetriefaktor für die Winkelverteilung der Photoelektronen

θ = Winkel zwischen der Röntgenstrahlung und Photoelektronen

- ϱ = Dichte der Probe
 ϕ_1, ϕ_2 = Ein- bzw. Austrittswinkel der Röntgenstrahlen
 bzw. Photoelektronen
 $f(\lambda_x, \lambda_{ej}) = 1 - \exp[-d(1/\lambda_x \sin \phi_1 + 1/\lambda_{ej} \sin \phi_2)] =$
 eine dickeabhängige Funktion für die Intensität
 λ_x, λ_{ej} = die mittlere freie Weglänge für Anregungs-
 strahlung bzw. Photoelektronen
 d = Dicke der Probe

Im Falle einer "unendlich" dicken Probe ($d \gg \lambda_{ej}$) kann Gl. (2.1.) in der Form

$$I_{ej} = G_0 f_b \sigma_j g(\theta, Z) \varrho \lambda_{ej} \quad (2.1.a.)$$

geschrieben werden, weil nun $f(\lambda_x, \lambda_{ej}) = 1$ und $\phi_1 = \phi_2$ im betreffenden Spektrometer gelten.

Der Wirkungsquerschnitt kann durch eine quantenmechanische Rechnung aus der Wechselwirkung zwischen dem sich im Zentralpotentialfeld des Kernes befindenden Elektron und der anregenden Strahlung erhalten werden. Der Einfluss der anderen Elektronen im Atom auf das Zentralpotentialfeld wird in der Rechnung mit der Hartree-Fock-Annäherungsmethode abgeschätzt. So berechnete Wirkungsquerschnitte haben u. a. Carter et. al. (15), Nefedov et. al. (16) und Scofield (17) veröffentlicht. Es ist aber auch möglich die Werte für σ_j auf Grund der Röntgenabsorptionstheorie zu berechnen. Diese Rechnungen werden in Abschnitt 2.2. durchgeführt.

Um die berechneten σ -Werte auf die gemessenen Photoelektronenintensitäten zu beziehen, müssen die in Gl. (2.1.a.) befindlichen Faktoren in den folgenden Abschnitten genauer betrachtet werden.

2.2. Ermittlung der Wirkungsquerschnitte auf Grund der Röntgenabsorptionstheorie

Die photoelektrischen Wirkungsquerschnitte für K-, L- und M-Elektronen lassen sich mit der bekannten Röntgenabsorptionstheorie berechnen. Mit Hilfe der tabellierten Röntgenabsorptionskoeffizienten τ und Absorptionssprungverhältnisse J können die erwünschten σ -Werte für die K-, L- und M-Elektronenniveaus aus Gl. (2.2.) erhalten werden.

$$\sigma_K = (1 - 1/J_K) \tau_K(E_{h\nu})$$

$$\sigma_{L_1} = (1 - 1/J_{L_1}) \tau_L(E_{h\nu})$$

$$\sigma_{L_2} = (1 - 1/J_{L_2}) \tau_L(E_{h\nu}) / J_{L_1 L_1}$$

$$\sigma_{L_3} = (1 - 1/J_{L_3}) \tau_L(E_{h\nu}) / J_{L_1 L_2}$$

$$\sigma_{M_1} = (1 - 1/J_{M_1}) \tau_M(E_{h\nu}) \quad (2.2.)$$

$$\sigma_{M_2} = (1 - 1/J_{M_2}) \tau_M(E_{h\nu}) / J_{M_1 M_1}$$

$$\sigma_{M_3} = (1 - 1/J_{M_3}) \tau_M(E_{h\nu}) / J_{M_1 M_2}$$

$$\sigma_{M_4} = (1 - 1/J_{M_4}) \tau_M(E_{h\nu}) / J_{M_1 M_3}$$

$$\sigma_{M_5} = (1 - 1/J_{M_5}) \tau_M(E_{h\nu}) / J_{M_1 M_4}$$

In Gl. (2. 2.) ist

$$J_i = \text{Sprungverhältnis an der } i\text{-Absorptionskante}$$

$$\tau_n(E_{h\nu}) = \text{Photoabsorption der gesamten Schale mit der Hauptquantenzahl } n \text{ an der Anregungsenergie } E_{h\nu}$$

$$J_{j k} = \tau_j \text{ obere} / \tau_k \text{ untere.}$$

Die Bedeutung der eben besprochenen Grössen wird in Abb. 2. 1. veranschaulicht.

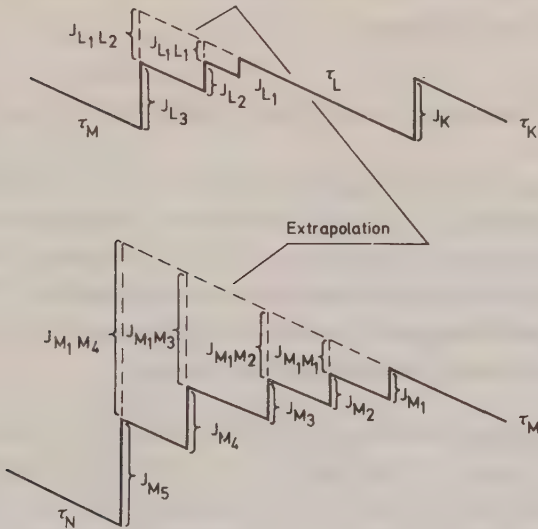


Abb. 2. 1. Graphische Darstellung der Berechnung der Wirkungsquerschnitte auf Grund der Röntgenabsorptionstheorie. Die Extrapolation wird mit Gl. (2. 4.) durchgeführt.

Der Faktor $1/J_i$ gibt an, wieviel die Absorption der energetisch tiefer als das i-Niveau liegenden Photoelektronenniveaus ist. Der Faktor $1/J_{jk}$ dagegen beschreibt die Absorption der Schalen, die energetisch höher liegen als das k-Niveau.

Die Absorption der Röntgenstrahlung durch die Elemente ist in der Tabelle von McMaster et. al. (18) dargestellt. Weil die Absorptionsbestimmungen nur oberhalb von 1 keV gemacht sind, müssen die Sprungverhältnisse J_i und J_{jk} für diese Rechnung meist extrapoliert werden. Für die N-Elektronen sind in der Tabelle keine Sprungverhältnisdaten vorhanden, so dass die σ_N -Wirkungsquerschnitte nicht mit Hilfe der von McMaster tabellierten Werte berechnet werden können.

2. 2. 1. Extrapolation der Sprungverhältnisse an Absorptionskanten

Die Sprungverhältnisse J_K^* für die Elemente $Z = 1-12$ sind direkt aus der vorgenannten Tabelle auszurechnen. Alle Sprungverhältnisse in dem zweiten Bereich $Z = 13-33$ und in dem dritten Bereich $Z = 34-67$ sind jedoch nicht direkt zu ermitteln. Die J_L - und J_M -Werte können aus den Sprungverhältnissen der schwereren Elemente in der Tabelle extrapoliert werden.

Die J_L -Sprungverhältnisse sind für die Elemente $Z = 30-94$ vorhanden. Diese Werte werden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit einer Parabel angenähert, auf Grund deren die erwünschten J_L -Werte zu extrapolieren sind. Die J_M -Verhältnisse sind im Bereich $Z = 56-94$ berechenbar, aus welchen Werten eine Anpassung zweiten Grades berechnet wird. Die von McMaster gegebene Anpassung für J_K ergibt falsche Werte, weshalb die Anpassung für J_K neu berechnet wurde. Die Anpassungsfunktion in allen vorgenannten Fällen, ausser für J_{M1} und J_{M2} ,

ist die von McMaster für J_K gegebene

$$\ln J_n = \sum_{i=0}^2 a_i (\ln Z)^i \quad (2.3.)$$

wobei die Koeffizienten a_i durch die Ausgleichsrechnung ermittelt werden.

Die J_{jk} -Sprungverhältnisse, die angenähert konstant sind, wurden als eine Gerade $J_{jk} = a_0 + a_1 Z$ als Funktion der Ordnungszahl angepasst. Die Koeffizienten für jede J-Anpassung sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle II Koeffizienten für die Anpassungsfunktion für Sprungverhältnisse

Sprungverhältnis	a_0	a_1	a_2
J_K	3.0857	-0.1778	$-0.3680 \cdot 10^{-1}$
J_{L1}	0.1150	$0.1500 \cdot 10^{-1}$	$-0.1690 \cdot 10^{-2}$
J_{L2}	0.3117	$0.1410 \cdot 10^{-1}$	$-0.1568 \cdot 10^{-2}$
J_{L3}	16.8895	-7.2523	0.8242
J_{M1}	-0.1532	$0.5209 \cdot 10^{-1}$	0.0
J_{M2}	-0.2832	$0.9207 \cdot 10^{-1}$	0.0
J_{M3}	-2.7230	1.3450	-0.1499
J_{M4}	-6.8210	3.4820	-0.4214
J_{M5}	46.6378	-18.5112	1.8470
J_{L1L1}	1.1580	$0.3017 \cdot 10^{-4}$	0.0
J_{L1L2}	1.6350	$0.1094 \cdot 10^{-4}$	0.0
J_{M1M1}	1.0180	$0.7449 \cdot 10^{-3}$	0.0
J_{M1M2}	1.0230	$0.6964 \cdot 10^{-3}$	0.0
J_{M1M3}	1.3560	$0.3401 \cdot 10^{-2}$	0.0
J_{M1M4}	2.2980	$0.2984 \cdot 10^{-4}$	0.0

J_{M1} - und J_{M2} -Anpassungen müssten mit einem Polynom ersten Grades berechnet werden, weil die Extrapolation aus der Funktion zweiten Grades einige negative σ_{M1} - und σ_{M2} -Werte in der endgültigen Rechnung verursacht hatte. Das wäre natürlich physikalisch nicht sinnvoll gewesen. Die Ausgangs- und extrapolierten Werte für J_i und J_{jk} sind in Abb. 2.2. und 2.3. gezeichnet.

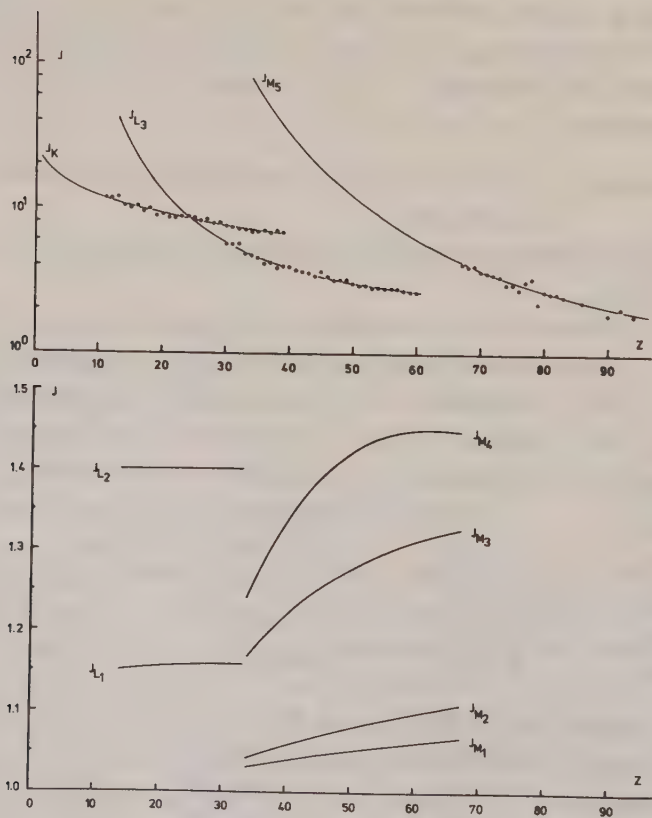


Abb. 2.2. Die angepassten Sprungverhältnisse an Absorptionskanten

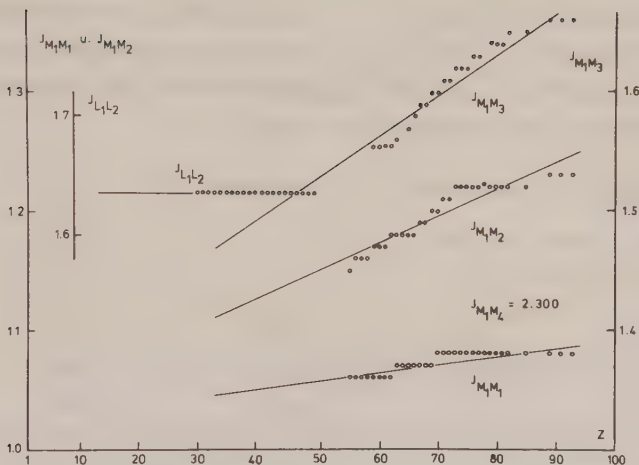


Abb. 2. 3. Anpassung und Extrapolation der J_{jk} -Werte

2. 2. 2. Photoabsorptionskoeffizienten der Elemente

Die photoelektrische Absorption τ kann für die Anregungsenergie $E_{K\alpha}$ mittels der Koeffizienten c_i aus der τ -Anpassung von McMaster für jedes Element nach der Gleichung

$$\ln \tau = \sum_{i=0}^3 c_i (\ln E_{K\alpha})^i \quad (2.4.)$$

errechnet werden. Die Werte von τ für L- und M-Niveaus stellen somit die gesamte Absorption von allen Unterniveaus dar. Die Verteilung der Absorption an verschiedenen L_i - bzw. M_j -Unterschalen wird mit entsprechenden J_i - und J_{jk} -Werten berücksichtigt. Weil τ , sowie auch J_i und J_{jk} , eine stetige

Abhängigkeit von Z haben sollen, sind die aus den Daten McMasters berechneten τ_K -, τ_L - und τ_M -Werte in den Bereichen $Z = 1-12, 13-33, 34-67$ mit einer logarithmischen Funktion zweiten Grades, $\ln \tau = \sum_{i=0}^2 c'_i (\ln Z)^i$, angepasst worden. Die Anpassungskoeffizienten für τ befinden sich in Tabelle III.

Tabelle III Koeffizienten für τ -Anpassungen

Z-Bereich	c'_0	c'_1	c'_2
1-12	1,0464	5,6254	-0,4845
13-33	-4,4896	6,6415	-0,4151
34-67	0,2347	1,9725	0,3630

Die ausgeglichenen Werte für Photoabsorption sind in Abb. 2.4. wiedergegeben. Der Zweck der vielen Anpassungen ist dreierlei gewesen. Erstens war die Extrapolation der J -Werte nur nach der Ausgleichsrechnung möglich. Zweitens sollten die Endergebnisse durch das Ausgleichen zuverlässiger werden und drittens statt umfangreichen Tabellen können die Werte mit Hilfe einer Gleichung und drei Koeffizienten dargestellt werden.

2.2.3. Photoelektrische Wirkungsquerschnitte der Elemente als Funktion der Ordnungszahl

Hier werden die Wirkungsquerschnitte berechnet und angegeben, die Bedeutung in quantitativer Photoelektronenspektroskopie haben. Es geht vor allem um die intensivsten Linien beim Benutzen der AlK_{α} -Strahlung zur Anregung. In den genannten

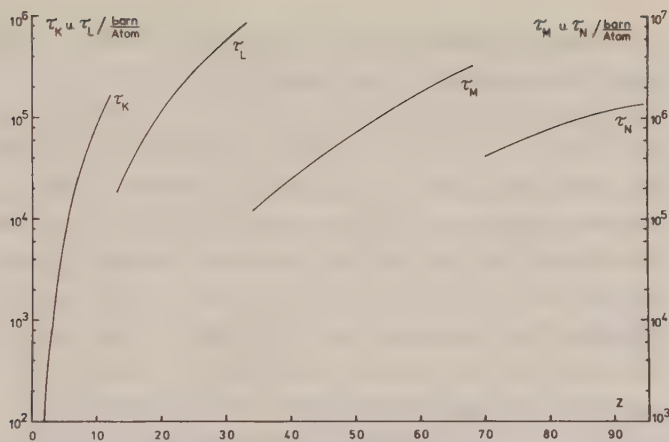


Abb. 2. 4. Ausgeglichene Photoabsorptionskoeffizienten τ_i als Funktion der Ordnungszahl (18)

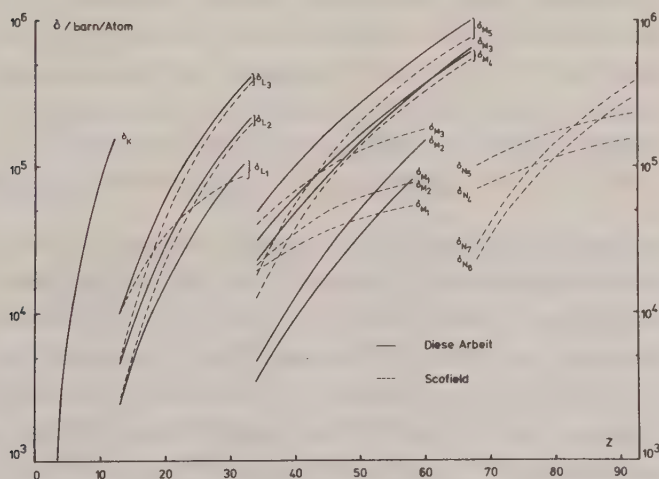


Abb. 2. 5. Die auf Grund der Daten von McMaster et.al. berechneten Wirkungsquerschnitte im Vergleich mit denen von Scofield (17)

Bereichen von Z sind das K-, L₃-, M₅- und N₇-Linien. Um die Berechnungen zu prüfen, wurden auch die anderen L- und M-Wirkungsquerschnitte dargestellt. In Abb. 2. 5. sind Wirkungsquerschnitte der Rechnung Scofields (17) und aus der vorliegenden Arbeit aufgetragen. Es ist sofort zu bemerken, dass die Übereinstimmung der σ_K -Werte von Scofield und der vorliegenden Rechnung sehr gut ist. Man kann ferner noch die Übereinstimmung der σ_{L2^-} , σ_{L3^-} , σ_{M4^-} und σ_{M5^-} -Werte als zufriedenstellend bezeichnen, aber die übrigen Niveaus stimmen nicht mehr überein. Das kann mehrere Gründe haben. Die vorliegenden Rechnungen stützen sich auf die J- und τ -Werte von McMaster (18), die bekanntlich semiempirisch ermittelt sind. Die Berechnung von Scofield ist dagegen rein theoretisch. Eine Fehlerquelle in den Rechnungen der vorliegenden Arbeit ist natürlich die Extrapolation der Sprungverhältnisse. Es ist nicht sicher, ob der extrapolierte Teil der Anpassungsfunktion sich so verhält, wie die reellen J-Werte, die sonst nicht zu ermitteln waren. Es bleibt die Abhängigkeit der gemessenen Intensitäten von den Ergebnissen von Scofield einerseits und von den hier berechneten Wirkungsquerschnitten andererseits zu prüfen. Dieser Vergleich wird später im Kapitel 4 vorgenommen.

Es seien noch ein paar Randbemerkungen über die hier berechneten Wirkungsquerschnitte gemacht. Erstens sieht man beim Vergleichen der Abb. 2. 4. und 2. 5., wie bei der Photoabsorption in den verschiedenen Unterschalen die σ - gegenüber den τ -Werten herabgesetzt werden. Zweitens hier, sowie in der Rechnung Scofields, wird nur die Wechselwirkung der Photoionisation und nicht z. B. die Austrittstiefe der Photoelektronen berücksichtigt. Es sei noch erwähnt, dass die Ergebnisse von Nefedov et. al. (16) im wesentlichen denen von Scofield gleichen,

Tabelle IV Die berechneten Wirkungsquerschnitte für
K-, L- und M-Niveaus in barns/Atom

Z	$1s_{1/2}$			
1	$2.717 \cdot 10^0$			
2	$1.055 \cdot 10^2$			
3	$7.219 \cdot 10^2$			
4	$2.563 \cdot 10^3$			
5	$6.476 \cdot 10^3$			
6	$1.332 \cdot 10^4$			
7	$2.389 \cdot 10^4$			
8	$3.889 \cdot 10^4$			
9	$5.889 \cdot 10^4$			
10	$8.439 \cdot 10^4$			
11	$1.158 \cdot 10^5$			
12	$1.533 \cdot 10^5$			
	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	
13	$2.428 \cdot 10^3$	$4.526 \cdot 10^3$	$1.091 \cdot 10^4$	
14	$3.395 \cdot 10^3$	$6.315 \cdot 10^3$	$1.512 \cdot 10^4$	
15	$4.618 \cdot 10^3$	$8.576 \cdot 10^3$	$2.037 \cdot 10^4$	
16	$6.136 \cdot 10^3$	$1.138 \cdot 10^4$	$2.680 \cdot 10^4$	
17	$7.987 \cdot 10^3$	$1.479 \cdot 10^4$	$3.454 \cdot 10^4$	
18	$1.021 \cdot 10^4$	$1.889 \cdot 10^4$	$4.370 \cdot 10^4$	
19	$1.285 \cdot 10^4$	$2.374 \cdot 10^4$	$5.440 \cdot 10^4$	
20	$1.595 \cdot 10^4$	$2.943 \cdot 10^4$	$6.676 \cdot 10^4$	
21	$1.954 \cdot 10^4$	$3.603 \cdot 10^4$	$8.087 \cdot 10^4$	
22	$2.368 \cdot 10^4$	$4.361 \cdot 10^4$	$9.685 \cdot 10^4$	
23	$2.839 \cdot 10^4$	$5.225 \cdot 10^4$	$1.148 \cdot 10^5$	

Tabelle IV

Fortsetzung

24	$3.373 \cdot 10^4$	$6.202 \cdot 10^4$	$1.347 \cdot 10^5$
25	$3.973 \cdot 10^4$	$7.301 \cdot 10^4$	$1.568 \cdot 10^5$
26	$4.644 \cdot 10^4$	$8.529 \cdot 10^4$	$1.811 \cdot 10^5$
27	$5.390 \cdot 10^4$	$9.892 \cdot 10^4$	$2.076 \cdot 10^5$
28	$6.215 \cdot 10^4$	$1.140 \cdot 10^5$	$2.365 \cdot 10^5$
29	$7.122 \cdot 10^4$	$1.306 \cdot 10^5$	$2.677 \cdot 10^5$
30	$8.116 \cdot 10^4$	$1.487 \cdot 10^5$	$3.014 \cdot 10^5$
31	$9.201 \cdot 10^4$	$1.685 \cdot 10^5$	$3.376 \cdot 10^5$
32	$1.038 \cdot 10^5$	$1.900 \cdot 10^5$	$3.763 \cdot 10^5$
33	$1.166 \cdot 10^5$	$2.133 \cdot 10^5$	$4.175 \cdot 10^5$

	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$
34	$3.486 \cdot 10^3$	$4.716 \cdot 10^3$	$2.297 \cdot 10^4$	$3.178 \cdot 10^4$	$4.943 \cdot 10^4$
35	$4.167 \cdot 10^3$	$5.714 \cdot 10^3$	$2.633 \cdot 10^4$	$3.589 \cdot 10^4$	$5.616 \cdot 10^4$
36	$4.949 \cdot 10^3$	$6.866 \cdot 10^3$	$3.008 \cdot 10^4$	$4.040 \cdot 10^4$	$6.359 \cdot 10^4$
37	$5.842 \cdot 10^3$	$8.189 \cdot 10^3$	$3.426 \cdot 10^4$	$4.536 \cdot 10^4$	$7.178 \cdot 10^4$
38	$6.859 \cdot 10^3$	$9.701 \cdot 10^3$	$3.889 \cdot 10^4$	$5.078 \cdot 10^4$	$8.079 \cdot 10^4$
39	$8.011 \cdot 10^3$	$1.142 \cdot 10^4$	$4.403 \cdot 10^4$	$5.670 \cdot 10^4$	$9.066 \cdot 10^4$
40	$9.313 \cdot 10^3$	$1.338 \cdot 10^4$	$4.971 \cdot 10^4$	$6.316 \cdot 10^4$	$1.015 \cdot 10^5$
41	$1.078 \cdot 10^4$	$1.558 \cdot 10^4$	$5.597 \cdot 10^4$	$7.019 \cdot 10^4$	$1.133 \cdot 10^5$
42	$1.243 \cdot 10^4$	$1.807 \cdot 10^4$	$6.286 \cdot 10^4$	$7.782 \cdot 10^4$	$1.261 \cdot 10^5$
43	$1.427 \cdot 10^4$	$2.086 \cdot 10^4$	$7.043 \cdot 10^4$	$8.611 \cdot 10^4$	$1.401 \cdot 10^5$
44	$1.632 \cdot 10^4$	$2.398 \cdot 10^4$	$7.873 \cdot 10^4$	$9.507 \cdot 10^4$	$1.553 \cdot 10^5$
45	$1.861 \cdot 10^4$	$2.747 \cdot 10^4$	$8.781 \cdot 10^4$	$1.048 \cdot 10^5$	$1.717 \cdot 10^5$
46	$2.116 \cdot 10^4$	$3.135 \cdot 10^4$	$9.774 \cdot 10^4$	$1.152 \cdot 10^5$	$1.895 \cdot 10^5$
47	$2.398 \cdot 10^4$	$3.567 \cdot 10^4$	$1.086 \cdot 10^5$	$1.265 \cdot 10^5$	$2.086 \cdot 10^5$
48	$2.709 \cdot 10^4$	$4.044 \cdot 10^4$	$1.204 \cdot 10^5$	$1.387 \cdot 10^5$	$2.292 \cdot 10^5$
49	$3.053 \cdot 10^4$	$4.572 \cdot 10^4$	$1.332 \cdot 10^5$	$1.517 \cdot 10^5$	$2.514 \cdot 10^5$
50	$3.431 \cdot 10^4$	$5.155 \cdot 10^4$	$1.471 \cdot 10^5$	$1.657 \cdot 10^5$	$2.752 \cdot 10^5$
51	$3.847 \cdot 10^4$	$5.796 \cdot 10^4$	$1.622 \cdot 10^5$	$1.807 \cdot 10^5$	$3.007 \cdot 10^5$

Tabelle IV

Fortsetzung

52	$4.304 \cdot 10^4$	$6.501 \cdot 10^4$	$1.786 \cdot 10^5$	$1.968 \cdot 10^5$	$3.280 \cdot 10^5$
53	$4.803 \cdot 10^4$	$7.273 \cdot 10^4$	$1.962 \cdot 10^5$	$2.140 \cdot 10^5$	$3.572 \cdot 10^5$
54	$5.349 \cdot 10^4$	$8.119 \cdot 10^4$	$2.153 \cdot 10^5$	$2.324 \cdot 10^5$	$3.883 \cdot 10^5$
55	$5.945 \cdot 10^4$	$9.043 \cdot 10^4$	$2.359 \cdot 10^5$	$2.521 \cdot 10^5$	$4.214 \cdot 10^5$
56	$6.595 \cdot 10^4$	$1.005 \cdot 10^5$	$2.581 \cdot 10^5$	$2.730 \cdot 10^5$	$4.567 \cdot 10^5$
57	$7.301 \cdot 10^4$	$1.115 \cdot 10^5$	$2.820 \cdot 10^5$	$2.953 \cdot 10^5$	$4.941 \cdot 10^5$
58	$8.069 \cdot 10^4$	$1.235 \cdot 10^5$	$3.076 \cdot 10^5$	$3.190 \cdot 10^5$	$5.337 \cdot 10^5$
59	$8.902 \cdot 10^4$	$1.364 \cdot 10^5$	$3.352 \cdot 10^5$	$3.442 \cdot 10^5$	$5.757 \cdot 10^5$
60	$9.804 \cdot 10^4$	$1.505 \cdot 10^5$	$3.647 \cdot 10^5$	$3.710 \cdot 10^5$	$6.202 \cdot 10^5$
61	$1.078 \cdot 10^5$	$1.658 \cdot 10^5$	$3.964 \cdot 10^5$	$3.994 \cdot 10^5$	$6.671 \cdot 10^5$
62	$1.184 \cdot 10^5$	$1.822 \cdot 10^5$	$4.303 \cdot 10^5$	$4.295 \cdot 10^5$	$7.165 \cdot 10^5$
63	$1.298 \cdot 10^5$	$2.001 \cdot 10^5$	$4.665 \cdot 10^5$	$4.614 \cdot 10^5$	$7.686 \cdot 10^5$
64	$1.420 \cdot 10^5$	$2.193 \cdot 10^5$	$5.053 \cdot 10^5$	$4.951 \cdot 10^5$	$8.234 \cdot 10^5$
65	$1.553 \cdot 10^5$	$2.400 \cdot 10^5$	$5.466 \cdot 10^5$	$5.309 \cdot 10^5$	$8.809 \cdot 10^5$
66	$1.695 \cdot 10^5$	$2.623 \cdot 10^5$	$5.907 \cdot 10^5$	$5.686 \cdot 10^5$	$9.413 \cdot 10^5$
67	$1.848 \cdot 10^5$	$2.863 \cdot 10^5$	$6.377 \cdot 10^5$	$6.084 \cdot 10^5$	$1.005 \cdot 10^6$

da die Rechnungen nach dem gleichen Prinzip durchgeführt wurden. Zum Vergleich waren die letzteren Ergebnisse (17) günstiger, weil dabei alle denkbaren Niveaus berechnet worden waren. Neben Abb. 2. 5. werden die hier berechneten photoelektrischen Wirkungsquerschnitte noch in Tabelle IV angegeben.

2. 3. Wirkungsquerschnitte für WXY-Auger-Übergänge in XPS-Spektren

Nach der Photoionisation ist das Atom in einem angeregten Zustand, der durch Röntgenstrahlung oder einen strahlungslosen Übergang (Auger-Elektronenemission) aufgehoben wird. Tatsächlich geschehen da sowohl Auger- als auch Röntgenkaskaden, bevor das Atom sich wieder in seinem Grundzustand befindet. Im Bereich $Z = 1-12$ findet man in Photoelektronenspektren KXY-Auger-Linien, im Bereich $Z = 13-33$ sind mehrere Linien vom Typ LXY zu beobachten. Weil die Auger-Linien in Photoelektronenspektren im Prinzip auch zur quantitativen Analyse geeignet sind, werden die Übergangswahrscheinlichkeiten zunächst kurz diskutiert.

Zum Berechnen der Wirkungsquerschnitte für Auger-Elektronen reicht die Kenntnis über Fluoreszenzausbeute nicht aus, sondern man sollte bei komplizierteren Auger-Übergängen die Verzweigungsverhältnisse kennen. Die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit aus der K-Schale kann aus der Formel von Burhop (19)

$$\left(\frac{\omega_K}{1 - \omega_K}\right)^{1/4} = A + B Z + C Z^3 \quad (2.5.)$$

ermittelt werden.

Hier bedeuten:

$$\begin{aligned}\omega_K &= \text{K-Fluoreszenzausbeute} \\ Z &= \text{Ordnungszahl}\end{aligned}$$

Die Koeffizienten A, B und C bekommen ihre Werte je nachdem, in welchem Bereich der Ordnungszahl das betrachtete Element liegt. Im allgemeinen gilt für den Wirkungsquerschnitt eines WXY-Auger-Übergangs im Photoelektronenspektrum

$$\sigma_{WXY}^{\text{Auger}} = (1 - \omega_X) b_{XY} \sigma_W \quad (2.6.)$$

wobei ω_X = Fluoreszenzausbeute in der X-Elektronenschale
 b_{XY} = Verzweigungsverhältnis zwischen WXY- und allen anderen möglichen W-Auger-Übergängen
 σ_W = Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation in der W-Schale

Weil die Verzweigungsverhältnisse nicht genau bekannt sind, kann man die Wahrscheinlichkeiten für die Übergänge nur grob mit Gl. (2.6.) abschätzen. Die Messung der Verzweigungsverhältnisse ist wiederum schwierig, weil die Linien oft sehr breit sind und deshalb sich überlappen. Dieses rührt daher, dass die natürlichen Breiten aller drei im Übergang enthaltenen Niveaus einen Beitrag zur Linienbreite leisten. Die mögliche Messung und Benutzung der Auger-Linien ist auf die zwei ersten Bereiche begrenzt, denn die Wahrscheinlichkeit des einzelnen Übergangs im Bereich $Z > 33$ wird schon kleiner als die der konkurrierenden Röntgenfluoreszenz. Ebenso wird die Verzweigung komplizierter, so dass die zu erwartende Intensität immer kleiner wird. Weil die Lebensdauer der Niveaus mit steigendem Z ständig kürzer werden, erscheinen die Auger-Linien immer breiter. Schliesslich verschwinden sie im

höheren Z-Bereich in den Untergrund. Aus den obengenannten Gründen sind die Intensitäten der Auger-Linien nicht in der vorliegenden Arbeit gemessen worden.

2.4. Unelastische Streulängen der Photoelektronen

Die Energieverluste der Elektronen in Materie beruhen hauptsächlich auf unelastischen Stößen mit atomaren Elektronen (das Atom wird angeregt oder ionisiert), auf Anregung der Vibrationen im Elektronengas (Plasmonenanregung) und auf Emission der Bremsstrahlung, wenn das Elektron das Coulombsche Feld des Kerns passiert. Die Energieverluste bei elastischen Stößen haben wegen ihrer Geringfügigkeit ($\sim 10^{-3}$ eV/Stoss) keine wesentliche Bedeutung. Der Anteil der Plasmonenanregung wird merklich erst unterhalb der kinetischen Energie von 50 eV des betreffenden Elektrons. Da auch Bremsstrahlung in äusserst geringer Intensität in dem in XPS betrachteten Energiebereich von 100 bis 1500 eV auftritt, ist es der Energieverlust im unelastischen Stoss, der die mittlere freie Weglänge λ_e eines Photoelektrons bestimmt. Für den Energiebereich der langsamen Elektronen (von 0 bis einige keV) definiert man die Weglänge mit $\lambda_e^{-1} = l_e^{-1} + l_p^{-1}$, wobei l_e und l_p die mittleren freien Weglängen in Bezug auf Ionisation bzw. Plasmonenanregung sind.

Kanter (20) und Quinn (21) haben Werte für l_e und l_p im Energiebereich < 50 eV berechnet, wo die Übereinstimmung mit Experimenten gut war. Jedoch sind die benutzten Gleichungen nicht mehr im Bereich höherer Energien gültig. Die Rechnungen weisen auch keine Z- bzw. φ -Abhängigkeit von der absorbierenden Materie auf, was der Theorie für die Wechselwirkung der β -Strahlen widerspricht.

2.4.1. Ermittlung der Abhängigkeit der Streulänge λ_e von der Energie und der absorbierenden Materie

Die mittlere Reichweite $\bar{R}$ für die nichtrelativistischen β -Strahlen ist mit

$$\bar{R} = \int_0^E \frac{dE}{(dE/dx)} \quad (2.7.)$$

angegeben, wobei $-(dE/dx) = 8\pi e^4 N_L \varphi Z \ln(1.16 E/I)/(A E)$.

Es bedeutet:

- N_L = Loschmidtsche Zahl
- φ = Dichte
- Z = Ordnungszahl
- E = kinetische Energie der β -Strahlen
- I = das mittlere Ionisierungspotential im Absorber
- A = Atomgewicht des Absorbers

Soll man statt der Reichweite $\bar{R}$ die Streulänge λ_e berechnen, integriert man die rechte Seite in Gl. (2.7.) über den Bereich $E-s \rightarrow E$, wobei s der grösste zulässige Energieverlust ist, so dass das Elektron noch in dem gemessenen Peak bleibt. Praktisch kann man $s = \text{FWHM}$ setzen. Wenn man die Integration durchführt, bekommt man aus Gl. (2.7.)

$$\lambda_e = \frac{A}{8\pi e^4 N_L Z \varphi} \int_{E_k}^{E_k-s} \frac{E dE}{\ln(cE)} = \frac{A}{8\pi e^4 N_L Z \varphi} \frac{1}{c^2} \left/ \frac{E_k-s}{E_k} \right\{ \ln[\ln(cE)] + \frac{2 \ln(cE)}{1 \cdot 1!} + \frac{[2 \ln(cE)]^2}{2 \cdot 2!} + \frac{[2 \ln(cE)]^3}{3 \cdot 3!} + \dots \} \quad (2.7.a)$$

wobei $c = 1,16/I$; λ_e in g/cm^{-2} , E und I in MeV gegeben sind. Gl. (2.7.) sowie (2.7.a.) gelten nur im Bereich von $10^4 - 10^5$ eV und sie ergeben keine vernünftigen Werte für λ_e der langsamen Elektronen. Der Ausdruck in geschweiften Klammern für die Energieabhängigkeit gilt nicht in XPS. Dagegen ist anzunehmen, dass der Faktor $A/(8\pi e^4 N_L Z \varphi)$ qualitativ für die Absorberabhängigkeit der Streulänge der Photoelektronen gilt, weil die Energieverlustprozesse für nicht-relativistische β -Strahlen ($v/c < 0,5$) und Photoelektronen die gleichen sind. Da das Verhältnis Z/A etwa konstant ist, hängt die Weglänge hauptsächlich von der Dichte des Absorbers ab.

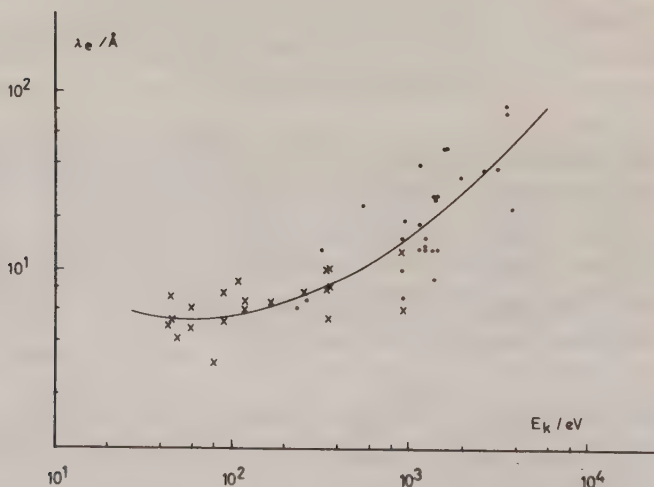


Abb. 2. 6. Ermittlung der Energieabhängigkeit der Streulänge aus den experimentellen λ_e -Werten, zusammengestellt von Brundle (23). (x) = Auger- und (•) = XPS-Messung.

Die Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge λ_e ist aus experimentellen Messergebnissen zu ermitteln, die Brundie (23) zusammengestellt hat. Die Werte haben zwar grosse Abweichungen, aber lassen sich jedoch mit Ausgleichsrechnung und mit Hilfe einer Funktion $\ln \lambda_e(E_k) = \sum_{i=0}^2 l_i (\ln E_k)^i$ anpassen (Abb. 2.6.). Die Rechnung ergibt $l_0 = 3.6480$, $l_1 = -0.9318$ und $l_2 = 0.1196$ für die Koeffizienten der Anpassungsfunktion. Jetzt kann man relative Werte für λ_e mit der Relation

$$\lambda_e = \frac{kA}{\varphi Z} \exp \left[\sum_{i=0}^2 l_i (\ln E_k)^i \right] \quad (2.8.)$$

berechnen, wobei k = eine Proportionalitätskonstante, die für alle Elemente gleich ist. Die Abhängigkeit von der Dichte wurde einmal deshalb aus der Anpassung weggelassen, da die experimentellen Werte zu grosse Streuung zeigten. Zum anderen enthält Gl. (2.1. a.) die Dichte schon im Zähler, so dass die φ -Werte gekürzt werden können. Wenn man aus den angepassten Streulängen die Massenabsorptionskoeffizienten für Photoelektronen $\mu_e = 1 / (\varphi \cdot \lambda_e)$ abschätzt, bekommt man Werte von etwa $10^6 - 10^7 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^2$. Abb. 2.7. zeigt die entsprechenden Werte für Röntgenstrahlen von 1500 eV Energie. Es gilt also $\mu_x < \mu_e / 100$, d.h. die Absorption der Röntgenstrahlen ist in Gl. (2.1.) vernachlässigbar gegenüber der Absorption der Elektronen.

Kürzlich hat Penn (24) mittlere freie Weglängen der Photoelektronen in frei-elektronen-ähnlichen (free-electron-like) Metallen veröffentlicht. Er hat die Werte theoretisch mit der Formel

$$\lambda_T(E_k) = \frac{E_k}{a(\ln E_k + b)} \quad (2.9.)$$

berechnet, wobei $\lambda_T(E_k)$ = die gesamte Streulänge als Funktion der kinetischen Energie E_k ist. a und b sind Konstanten, deren Werte von der Elektronenkonzentration im Absorber abhängig sind.

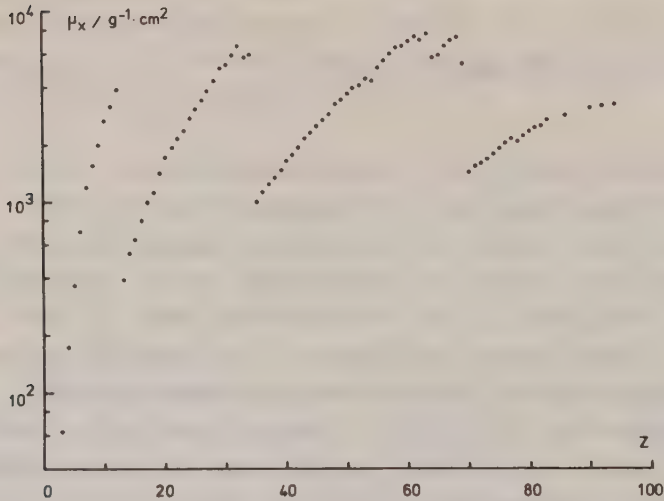


Abb. 2.7. Massenabsorptionskoeffizienten der Elemente für Röntgenstrahlen von 1500 eV Energie

Die Übereinstimmung der von Penn berechneten Streulängen mit den gemessenen λ_e -Werten im Artikel von Brundle ist jedoch nicht gut. Das rührt wahrscheinlich daher, dass die Messung der Streulänge sehr schwierig sauber durchzuführen ist. Die gemessenen Proben entsprechen nicht dem idealen Fall der

Rechnung, wo die Proben als reine, nicht-oxidierte, homogene Schichten betrachtet werden. Penn gibt auch Anweisungen für die Berechnung der λ_T -Werte im Fall einer Verbindung oder Legierung. Allerdings muss die Zusammensetzung der Verbindung annähernd bekannt sein. Trotzdem sollte λ_T ziemlich genau auszurechnen sein. Ein Beispiel der Energieabhängigkeit der Pennschen Streulängen ist in Abb. 2. 8. wiedergegeben.

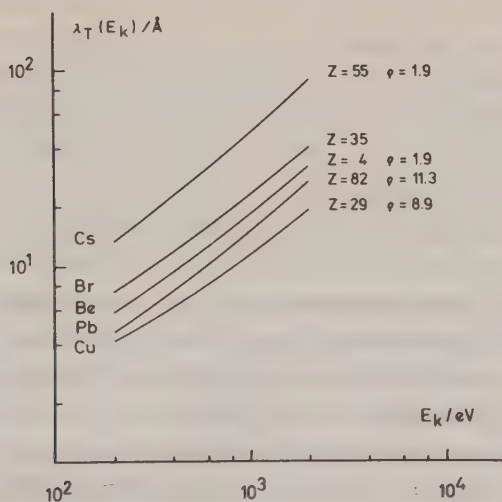


Abb. 2. 8. Einige Streulängen als Funktion der kinetischen Energie, berechnet von Penn (24)

Die Technik der Messung von Streulängen wird genauer im Kapitel 3. besprochen.

2.5. Abhängigkeit der Intensität von der Messgeometrie

In diesem Abschnitt werden vier weitere Faktoren in Gl. (2.1.), nämlich Geometriefaktor G_o , Asymmetriefaktor $g(\theta, Z)$, Ein- und Austrittswinkel ϕ_1 , ϕ_2 und Funktion $f(\lambda_x, \lambda_e)$, besprochen. Die Bestimmung der Analysatortransmission f_b wird in Abschnitt 3.1.4. erläutert.

Der Geometriefaktor $G_o = I_x D_o A_o \Omega_o / 4\pi$ muss während der Messungen konstant gehalten werden. Der Röntgenfluss I_x ist durch die Anodenspannung und die regulierte Kathodenemission bestimmt. Die Detektoransprechwahrscheinlichkeit D_o des Elektronenvervielfachers bleibt solange konstant, wie die Analysatorspannung, d.h. die Energie der den Analysator passierenden Elektronen, gleich ist (vgl. Abschnitt 3.1.3.). Jedoch ist die Verstärkung des Detektors konstant nur etwa bis zu einer Zählrate von $3 \cdot 10^4$ ips, wonach sie allmählich nachlässt. Der Empfangsraumwinkel Ω_o des Analysators kann durch Eintrittsschlitzeneinstellung konstant erhalten bleiben, sowie die effektiv gemessene Fläche A_o der Probe. Voraussetzung ist, dass alle Proben dünn sind (≤ 0.15 mm), und dass die Geometrie vor dem Eintrittsschlitz gleich bleibt. In Abschnitt 3.1.3. ist genauer dargestellt, was die Änderung der Spektrometereinstellung für die gemessene Intensität bedeutet.

Der Asymmetriefaktor $g(\theta, Z)$ der Photoelektronenspektroskopie beruht auf der anisotropen Winkelverteilung der Emission um den Winkel θ zwischen der anregenden (Röntgenstrahlung) und der emittierten (Photoelektronen) Strahlung. Die Werte für den Faktor $g(\theta, Z)$ bekommt man aus der kürzlichen Veröffentlichung von Reilman et. al. (25). In ihr ist der Asymmetrieparameter

für die verschiedenen Bahnquantenzahlen der Photoelektronen als Funktion der Ordnungszahl berechnet worden. Der β -Wert ist für jedes fünfte Element angegeben und die zwischenliegenden Werte kann man nach Reilman interpolieren. Die β -Werte sind energieabhängig und sie gelten in diesem Fall nur für die AlK_{α} -Anregung. Die allgemein gültige Formel für den ganzen Asymmetriefaktor lautet

$$g(\theta, Z) = 1 - \beta(3\cos^2\theta - 1)/4 \quad (2.10.)$$

Weil der Winkel θ im verwendeten Spektrometer $\pi/2$ beträgt, gilt in diesem besonderen Fall $g(\pi/2, Z) = 1 + \beta/4$. Die ursprünglichen β -Werte von Reilman sowie die interpolierten Werte sind in Abb. 2. 9. a. aufgetragen. Abb. 2. 9. b. präsentiert die Asymmetriefaktoren $g(\pi/2, Z)$ als Funktion der Ordnungszahl. Für alle s-Elektronen beträgt $g(\pi/2, Z) = 1.5$.

Der Eintrittswinkel ϕ_1 der Röntgenstrahlen und der Austrittswinkel ϕ_2 der Photoelektronen aus der Probe sind beide $\pi/4$. So kürzen sich die beiden Sinusfaktoren in Gl. (2.1.),

Wie auch schon erwähnt wurde, wird der Faktor $f(\lambda_x, \lambda_{ej})$ bei "unendlich dicken" Proben gleich eins. Die unendliche Dicke in XPS fängt praktisch bei $t \sim 5 \cdot \lambda_{ej} \sin \phi_2$ an. Dann geht die Exponentialfunktion in $f(\lambda_x, \lambda_{ej})$ gegen null. Wenn also eine Streulänge $\lambda_{ej} = 20 \text{ \AA}$ anzunehmen ist, beträgt die unendliche Dicke $t \sim 100 \text{ \AA}$. Das ist natürlich auch die grösste Informationstiefe einer Probe mit $\lambda_{ej} = 20 \text{ \AA}$. Grob abgeschätzt sind in XPS die Nachweisgrenzen zwischen 0 und $100 \text{ \AA}$ Dicke des Probematerials.

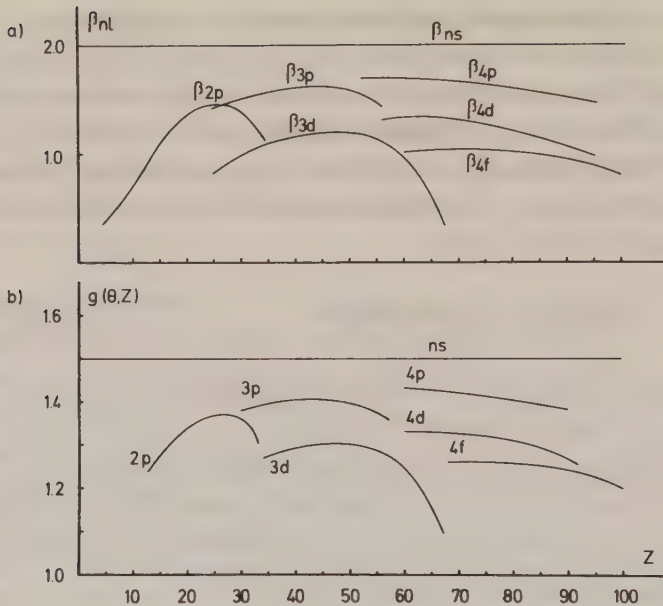


Abb. 2. 9. a) Asymmetrieparameter β_{nl} und b) Asymmetriefaktoren $g(\pi/2, Z)$ für Photoelektronen mit AlK_{α} -Anregung (25)

Damit sind alle Faktoren in Gl. (2. 1.) und (2. 1. a.) bekannt bis auf die Analysatortransmissionsfunktion f_b , deren Bestimmung im Abschnitt 3. 1. 4. folgt.

2. 6. Abschätzung der XPS-Nachweisgrenzen für Elemente

Um die Nachweisgrenzen auszurechnen, müssen die relativen Empfindlichkeiten und die Streulängen bekannt sein. Zusätzlich

braucht man Kenntnisse über die Dichte der Probe (Annahme $\varphi_{\text{Schicht}} = \varphi_{\text{Bulk}}$), ferner eine Kalibrationskurve, der die kleinste und grösste nachweisbare Menge eines beliebigen Elements zu entnehmen ist. Mit der später zu ermittelnden Funktion f_b bekommt man dann für die kleinste bzw. grösste nachweisbare Menge

$$M_x = M_{\text{std}} \frac{\sigma_{\text{std}} \lambda_{e,\text{std}} \varphi_{\text{std}} f_{b,\text{std}} g(\theta, \text{std})}{\sigma_x \lambda_{e,x} \varphi_x f_{b,x} g(\theta, x)} \quad (2.11.)$$

Das Produkt $\sigma_j \lambda_e \varphi f_b g$ in Gl. (2.11.) kann mit der relativen Intensität I_{ej} ersetzt werden, wenn sie für alle betreffenden Elemente bekannt ist. Es sei schon hier erwähnt, dass die kleinste bzw. grösste nachweisbare Menge M_{std} sehr abhängig von der Herstellung des Standards ist. Deshalb bekommt man verschiedene Nachweisgrenzen für die Elemente je nachdem, wie der Standard präpariert ist. Die kleinsten Nachweisgrenzen ergeben sich mit Proben, auf deren Oberfläche der Standard homogen verteilt ist. Ferner dürfen die Proben keine adsorbierten Schichten (Gas oder Flüssigkeit) auf dem Standard haben. In dem Sinne wären die Vakuummethoden zur Probenherstellung günstiger als die nasschemischen.

3. Experimenteller Teil

3.1. Photoelektronenspektrometer

3.1.1. Das Vakuumsystem

Die Messungen in der vorliegenden Arbeit sind mit einem Vacuum Generators ESCA 3 Photoelektronenspektrometer durchgeführt worden. Abb. 3.1. gibt das Vakuumsystem des Spektrometers wieder.

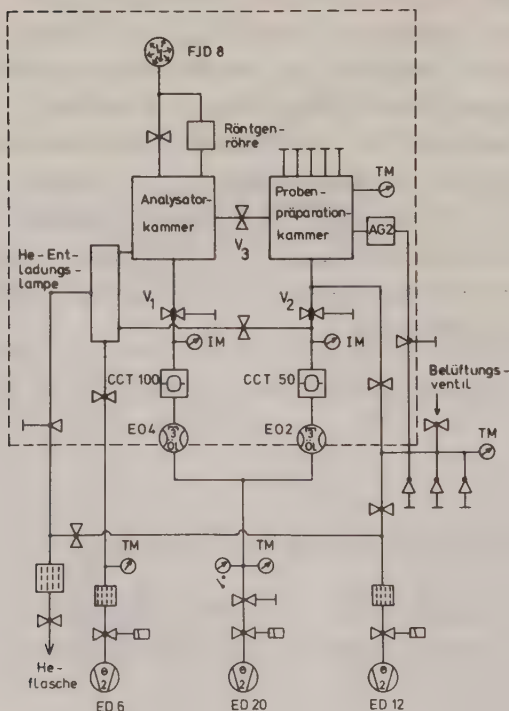


Abb. 3.1.
Das Vakuumsystem
des Photoelektronen-
spektrometers

Die Analysator- (AK) und die Probenpräparationskammer (PPK) werden mit einer Öldiffusionspumpe (Edwards EO 4 bzw. EO 2) evakuiert, deren Vorvakuum mit einer Drehschieberpumpe (Edwards ED 20) gesaugt wird. Die Diffusionspumpen werden mit Polyphenyläther (Santovac 5) betrieben und sie sind mit einer LN_2 -Kühlfalle versehen. Die Enddrücke sind $\sim 1 \cdot 10^{-8}$ und $\sim 7 \cdot 10^{-8}$ Pa und die effektiven Saugvermögen 230 ls^{-1} und 37 ls^{-1} in der AK bzw. in der PPK laut Angaben des Herstellers. Im Feinvakuumbereich ($1 \cdot 10^{-5}$ - $1,3 \cdot 10^{-1}$ Pa) werden die Drücke mit zwei Wärmeleitungsmanometereinheiten mit je zwei Messköpfen, im Hoch- und Ultrahochvakuum mit zwei Ionisationsmanometern gemessen. Die Röntgenröhre kann unabhängig von der AK mit einer Ionenzerstäuberpumpe (Ferranti FJD 8, 8 ls^{-1}) evakuiert werden um den niedrigsten Arbeitsdruck zu erhalten. Der mit einer gestrichelten Linie aufgezeichnete Bereich des Vakuumsystems in Abb. 3.1. kann ausgeheizt werden. Diese Möglichkeit dient zum Desorbieren der Verunreinigungen in der AK und PPK und somit auch zur Erreichung des bestmöglichen Endvakuums. Ausser den Ventilen V_1 , V_2 und V_3 sind alle anderen im Ausheizbereich Ganzmetallventile. Die Vorvakuumlinien sind mit Solenoidventilen versehen, die sich automatisch beim Stromausfall schliessen. Die Oxidation des Treibmittels kann hiermit verhindert werden.

Die PPK ist mit drei Gaseinlassanschlüssen (Nadelventil Edwards D 12309) sowie mit einer Argonionenkanone eingerichtet. Um die Probenoberflächen zu ätzen, werden sie mit Argonionen von 4-10 keV Energie und 10-200 μA Stromstärke beschossen. Mit einem eingebauten Vakuumverdampfer kann man meistens die zu untersuchenden festen Substanzen direkt auf den

Probenhalter aufdampfen. Die Grösse der Probe kann höchstens einen Durchmesser von 12 mm haben. Zwei von den Probenhaltern können wenn nötig auch zu höheren Temperaturen gebracht werden. Der dritte ist dagegen kühlbar.

Ferner gehören zum Vakuumsystem zwei Drehschieberpumpen, von denen eine (ED 6) zur Vorevakuierung der PPK und die andere (ED 3) zum differentiellen Pumpen der Heliumentladungslampe (UPS) dient. Die andere Pumpe für das differentielle Pumpsystem ist die Diffusionspumpe EO 2. Mit dem erläuterten Pumpsystem kann ein gutes Arbeitsvakuum im Analysator erzeugt werden.

Der Zweck der zwei Kammern ist die Probe durch ein Portventil und mit einem Probentransportmechanismus unter Vakuum in die AK zu schieben. Was die Reinigung durch Ionenätzung und die Herstellung der Probe im Vakuum betrifft, hat sich das System gut bewährt.

3.1.2. Analyse der Energieverteilung von Photoelektronen

Die Energie der Photoelektronen wird mit einem elektrostatischen Kugelanalysator, der in Abb. 3.2. dargestellt ist, analysiert. Die von der Röntgenstrahlung ausgelösten Photoelektronen müssen erst das elektrostatische Feld (Verzögerungsspannung R) durchlaufen. Nur die Elektronen, deren kinetische Energie E_k grösser als das Bremspotential R ist, können den Analysator durch den Eintrittsschlitze erreichen. Diejenigen Elektronen, deren übrige kinetische Energie eHV beträgt gelangen an den Detektor. V bedeutet die Potentialdifferenz zwischen den Analysatorhalbkugeln, H ist eine Konstante,

die durch die physikalischen Dimensionen des Analysators bestimmt ist. Folglich kann die kinetische Energie aus der Gleichung

$$E_k = eR + eHV + eW \quad (3.1.)$$

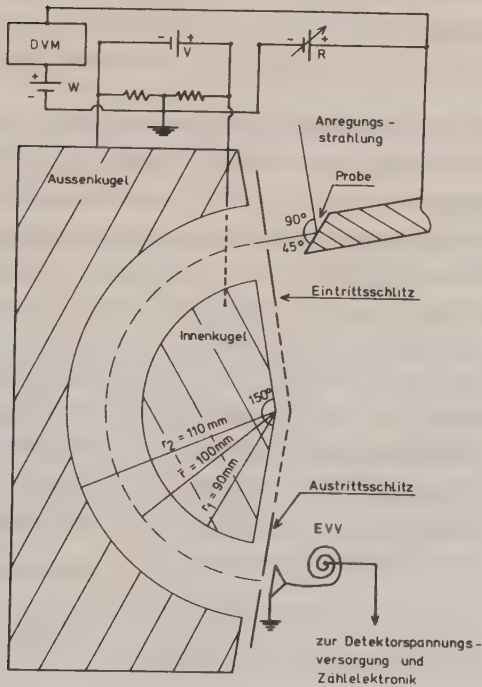


Abb. 3.2. Schematische Darstellung eines elektrostatischen Kugelanalysators. DVM = Digital Voltmesser, W = Spannungsversorgung für Austrittsarbeit, V = Analysatorspannung, R = Bremsspannung

bestimmt werden. W ist die Austrittsarbeit des Spektrometers. Die Bremsspannung R kann im erwünschten Energiebereich kontinuierlich und automatisch in vorgestellter Zeit durchgeföhren werden. Die Impulse aus dem Elektronenvervielfacher werden verstärkt und in einen Impulsdichtemesser (Ratemeter) geföhrt. Der Ausgang des Ratemeters ist mit dem Y-Eingang eines XY-Schreibers angeschlossen und die Bremsspannung wird an der X-Achse des Schreibers registriert. So erhält man die Zustandsdichte der Photoelektronen im vorgewählten Energiebereich als Funktion ihrer kinetischen Energie.

Die Austrittsarbeit des Analysators ist mit einer vorhandenen Spannungsversorgung im Analysator kompensierbar. Mit ihr und der Fermikante der Probe oder eines Standards kann die Energieskala geeicht werden. Anstatt der Fermikante können folgende Standards in der Photoelektronenspektroskopie benutzt werden: $C\ 1s_{1/2}$, $Ag\ 3d_{5/2}$, $Pt\ 4f_{7/2}$, $Au\ 4f_{7/2}$.

Der Ausgang des Ratemeters kann auch in den Eingang eines Vielkanalanalysators (Multichannel Scaling Mode) angeschlossen werden. Damit kann man die Spektren auf ein Magnetband für spätere Datenverarbeitung aufnehmen. Das Eindringen der Stör- und Rauschimpulse in den Zähler wird mit der Ansprechschwelle des Impulsverstärkers verhindert.

Die Konstante H in Gl. (3.1.) kann aus den Dimensionen des Analysators mittels folgender Gleichung

$$H = \frac{r_2^2 - r_1^2}{r_1 r_2} \quad (3.2.)$$

bestimmt werden.

Dabei bedeuten

r_1 = Radius der Innenkugel

r_2 = Radius der Aussenkugel des Analysators.

Der theoretische Wert für die Spektrometerkonstante H ist gleich 2.48. Auf Grund einer experimentellen Bestimmung hat sich jedoch $H = 2.62$ ergeben (26). Die Analysatorspannung errechnet sich aus der Relation $V = E_a/H$, wobei E_a die kinetische Energie der Photoelektronen im Analysator ist. Die Einstellmöglichkeiten für E_a sind 2, 5, 10, 20 und 50 eV.

Die Röntgenröhre hat zwei Anoden, Mg und Al, um die entsprechenden K_α -Strahlungen zu erzeugen. Ohne Monochromator gibt es ausserdem ein wenig Bremsstrahlung in dem anregenden Röntgenspektrum. Die Röntgenröhre kann bis 12 kV und mit einer Leistung von 500 W (Mg) bzw. 1000 W (Al) betrieben werden. Das Spektrometer verfügt ferner über eine UV-Entladungslampe für UPS und eine Elektronenkanone für AES. Die meist benutzten Anregungsstrahlungen in UPS sind die Resonanzlinien HeI (21.22 eV), HeII (40.8 eV), NeI (16.8 eV) und NeII (26.9 eV). Die Energie der Primärelektronen für AES kann bis auf 3 kV eingestellt werden. Die Aufnahme von Auger-Spektren erfolgt mit Hilfe eines sehr empfindlichen Verstärkers (Eingangsstrom zum Detektor 10^{-14} - 10^{-18} A). Mittels der Elektronik wird ein typisches Auger-Spektrum aus der Verteilung aller gemessenen Elektronen abgeleitet.

3.1.3. Bestimmung der Spektrometereigenschaften

Um quantitative Messungen durchzuführen, muss man die Ab-

hängigkeit der Empfindlichkeit und des Auflösungsvermögens des Instruments von der Einstellung des Gerätes kennen. Die folgenden Parameter müssen dabei berücksichtigt werden (27): die Anodenspannung und die Kathodenemission der Röntgenröhre, die Breite der Ein- und Austrittsspalte des Analysators, die Durchfahrzeit und -breite (Scanzeit und Scanbreite) der Bremsspannung, die Spannung des Analysators, die Zeitkonstante des Ratemeters und Detektorspannung.

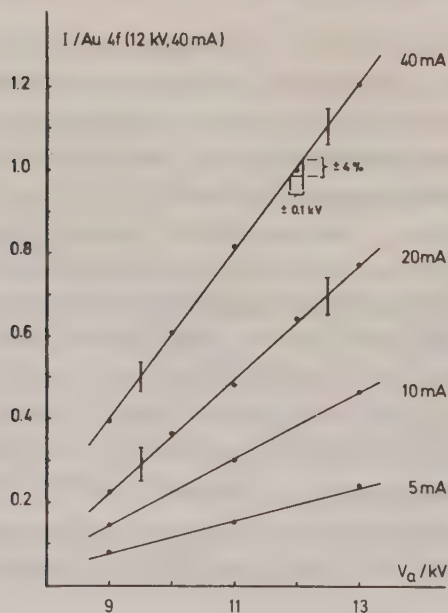


Abb. 3. 3. Abhängigkeit des Au 4f-Dubletts von der Anodenspannung der Röntgenröhre. Als Parameter ist die Kathodenemission aufgetragen.

Abb. 3. 3. stellt die Intensität des $\text{Au } 4f_{7/2, 5/2}$ -Dubletts als Funktion der Anodenspannung der Röntgenröhre dar. Als Parameter in der Darstellung ist die jeweilige Kathodenemission aufgetragen. Man bemerkt, dass die beiden Einstellungen einen starken Einfluss auf die Intensität der Photoelektronenlinie haben. Die Spannung und Emission in der Röhre ändern dagegen nicht merklich die Auflösung des Spektrometers. Natürlich hält die Röntgenröhre länger, wenn man die Emission niedriger einstellt.

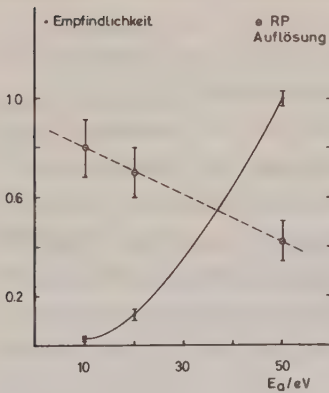


Abb. 3. 4.

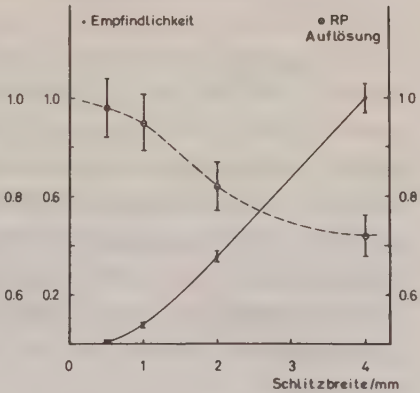


Abb. 3. 5.

Abb. 3. 4. Empfindlichkeit und Auflösungsfaktor RP als Funktion der Analysatorspannung

Abb. 3. 5. Einfluss der Schlitzbreite auf die Empfindlichkeit und Auflösung

Die Breite der Ein- und Austrittsschlitze kann auf 4, 2, 1 oder 0,5 mm eingestellt werden. Die Schlitzlänge beträgt je 10 mm. Der Einfluss der Schlitzbreite ist in Abb. 3.5. zu sehen.

Freilich vermindert sich die Empfindlichkeit, wenn der Schlitz schmaler wird, während die Auflösung bei der Einstellung sich bessert. Der Auflösungsfaktor RP wird durch die Formel

$RP = \Delta E / [0.852 (W_{1/2} + W'_{1/2})]$ definiert, wobei ΔE den Abstand zwischen den beiden Peaks und $W_{1/2}$, $W'_{1/2}$ die Halbwertsbreite der Peaks bedeuten. Das ist eine übliche Weise die Auflösung von zwei gaussischen Peaks darzustellen. Der Faktor RP in Abb. 3.4., 3.5. und 3.6. wurde aus dem

Au $4f_{7/2, 5/2}$ -Dublett berechnet.

Wenn die Analysatorspannung V steigt, wird die Empfindlichkeit besser. Das liegt am Elektronenvervielfacher (EVV). Die grössere kinetische Energie der Elektronen im Analysator reicht besser aus um mehrere Sekundärelektronen im Detektor auszulösen. Die Verstärkung des EVV steigt bis auf die Energie von 250 eV der ankommenden Elektronen, wonach sie allmählich nachlässt (28). Das Auflösungsvermögen wird besser, wenn die Analysatorspannung abnimmt (Abb. 3.4.). Das kann man auch aus der Formel

$$\frac{W_{1/2}}{E_a} = \frac{dr}{2r} + \Omega_o^2 \quad (3.3.)$$

für die Auflösung voraussagen. Es bedeuten:

- r = der mittlere Radius des Analysators
- dr = die Schlitzbreite
- Ω_o = der Empfangswinkel
- E_a = die kinetische Energie der Photoelektronen
im Analysator
- $W_{1/2}$ = die Halbwertsbreite für den betrachteten Peak

Wenn die Zeitkonstante des Ratemeters gleich gehalten wird und dabei die Scanrate (Scanbreite/Scanzeit) der Bremsspannung langsamer wird, bessert sich das Auflösungsvermögen während die Empfindlichkeit abnimmt (Abb. 3.6.). Die beiden bleiben konstant mit einer Standardabweichung von 6.6 %, wenn das Produkt (Scanrate) · (Zeitkonstante) gleich gehalten wird. Freilich sind die aufgenommenen Spektren um so rauschärmer, je länger die Zeitkonstante des Ratemeters ist. Wenn die Spektren auf Magnetband aufgenommen werden, ist die Einstellung der Zeitkonstante und der Scanrate uninteressant, weil die Impulse direkt aus dem EVV über einen Vorverstärker in den Vielkanalanalysator (VKA) eingeführt werden (vgl. Blockschema in Abschnitt 3.2.2.). Dabei wird die Wirkung des Kopplungskondensators vor dem Impulsdichtemessers ausgeschaltet.

Als nächster auf die Intensität einwirkende Faktor wird der EVV behandelt. Er ist ein kanalförmiger Elektronenvervielfacher (Mullard B 419 AL/01) mit einer Verstärkung von $5,5 \cdot 10^8$ bei 3.8 kV. Die benutzte Spannung sollte über 2 kV sein, die als Schwelle gelten. Andererseits sollte der Arbeitspunkt in einem Bereich sein, in dem die Neigung der Spannungs-Verstärkungs-Kurve am kleinsten ist (Abb. 3.7.). Als günstige Arbeitsspannung gelten somit die vom Spektrometerhersteller empfohlenen 3.8 kV. Von der Kurve in Abb. 3.7. kann leicht ermittelt werden, dass eine Schwankung der Detektorspannung von 100 V um den Arbeitspunkt eine Änderung von ~ 3 % in der aus der Peakhöhe gemessenen Intensität verursacht. Man muss auch darauf achten, dass die Zählrate nicht zu sehr steigt. Sonst wird die Zahl der Elektronen in einer Ladungswolke, die sich gegen das Ende des EVV bewegt, so hoch, dass das Potentialfeld im Detektor teilweise von

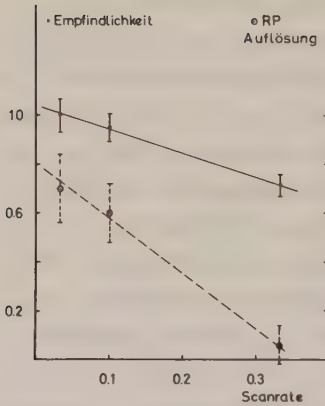


Abb. 3. 6.

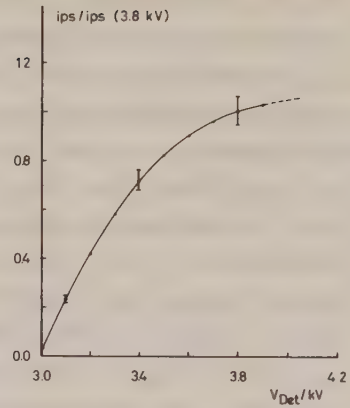


Abb. 3. 7.

Abb. 3. 6. Empfindlichkeit und Auflösung als Funktion der Scanrate

Abb. 3. 7. Verstärkung des EVV gegen Spannung

der Raumladung der Elektronen kompensiert wird. Es werden nicht mehr Sekundärelektronen erzeugt, sondern die Ladungswolke läuft nunmehr ohne Verstärkung zum Ende des Detektors. Die gemessene Zählrate ist niedriger als die wirkliche. Der Unterschied zwischen den beiden ist um so grösser je höher die Ansprechschwelle und die wirkliche Zählrate sind.

3.1.4. Messung der Transmission des Analysators

Um ein Spektrum zu erhalten hat man im Spektrometer eine scanbare Bremsspannung zwischen dem Eintrittsschlitz und der Probe geschaltet. Damit hat man aber auch eine elektronen-

optische Linse gebildet, deren Brechungsvermögen sich mit der Bremsspannung ändert. Mit dem variierenden Brechungsvermögen kann die Transmission der Linse natürlich nicht gleich bleiben. Infolgedessen ist die Empfindlichkeit des Spektrometers eine Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen.

Nach Helmer und Weichert (29) gilt für die Intensität I einer Photoelektronenlinie

$$I = B A \Omega_0 \quad (3.4.)$$

Dabei bedeuten:

- B = Elektronenhelligkeit des Spektrometers
- A = Fläche der Eintrittsspalte
- Ω_0 = Empfangswinkel des Analysators

Nach den gleichen Autoren ist die Elektronenhelligkeit B_a im Analysator aus der Gleichung

$$B_a = B_s E_a / E_{ks} \quad (3.5.)$$

zu errechnen. Es bedeuten:

- B_s = Elektronenhelligkeit auf der Probe
(Helligkeit des Objekts)
- E_a, E_{ks} = die kinetische Energie der Photoelektronen
im Analysator bzw. an der Probe

Weil A und Ω_0 in Gl. (3.4.) konstant gehalten werden können, kann lediglich B zuständig für die Variation der Empfindlichkeit im Spektrometer sein. Nach Gl. (3.5.) wird B_a um so grösser

je kleiner E_{ks} ist, vorausgesetzt, man misst die gleiche Linie mit gleicher Intensität ($B_s = \text{konstant}$). Um die gleiche Empfindlichkeit zu erhalten muss man die Analysatorspannung E_a gleich halten (vgl. Abschnitt 3.1.3.) Gl. (3.5.) ist theoretisch und setzt ausserdem eine Punktquelle voraus, aber sie ist bis jetzt benutzt worden, da keine experimentelle Elektronenhelligkeit bekannt war. In der vorliegenden Arbeit wurde die Abhängigkeit der Elektronenhelligkeit (=Transmission des Analysators) von der kinetischen Energie erstmalig experimentell bestimmt (30). Das Ergebnis gilt natürlich nur für das VG ESCA 3 Photoelektronenspektrometer.

Eine unendlich dicke Probe angenommen, erhält man das Verhältnis der gleichen Photoelektronenlinien, die mit MgK_{α} - bzw. AlK_{α} -Strahlung angeregt sind, aus

$$\frac{I_{ejMg}}{I_{ejAl}} = \frac{I_{xMg} \sigma_{jMg} \lambda_e(E_{kMg})}{I_{xAl} \sigma_{jAl} \lambda_e(E_{kAl})} \quad (3.6.)$$

Analog bekommt man mit Hilfe der Gl. (2.1.a.) und (2.6.) das Intensitätsverhältnis der gegebenen Auger-Linien, die mit MgK_{α} - bzw. AlK_{α} -Strahlung angeregt werden,

$$\frac{I_{aMg}}{I_{aAl}} = \frac{I_{xMg} \sigma_{jMg}}{I_{xAl} \sigma_{jAl}} \quad (3.7.)$$

Um I_x zu eliminieren kann Gl. (3.6.) mit Einsetzen der Gl. (3.7.) geschrieben werden:

$$\frac{I_{ejMg}}{I_{ejAl}} = \frac{I_{aMg} \lambda_e(E_{kMg})}{I_{aAl} \lambda_e(E_{kAl})} \quad (3.8.)$$

Sie gilt nur, wenn die Elektronenhelligkeit B_a unabhängig von der kinetischen Energie E_{ks} konstant ist. Auf Grund dieser Untersuchung und Gl. (3.5.) ist das nicht der Fall. Man muss also schreiben

$$\frac{I_{ejMg}}{I_{ejAl}} = k_f \frac{I_{aMg} \lambda_e(E_{kMg})}{I_{aAl} \lambda_e(E_{kAl})} \quad (3.9.)$$

oder gelöst nach k_f

$$k_f = \frac{I_{ejMg} I_{aAl} \lambda_e(E_{kAl})}{I_{ejAl} I_{aMg} \lambda_e(E_{kMg})} \quad (3.10.)$$

wobei $k_f = k_f(E_{ks}) > 1$ eine Variable ist, die das Verhältnis der Elektronenhelligkeiten bedeutet, die bei der Energie E_{kMg} bzw. E_{kAl} gemessen wurde. I_x ist eliminiert worden, I_{ej} und I_a werden gemessen und die Grösse λ_e bekommt man rechnerisch (Abschnitt 2.4.). Die Neigung s' der Sekante an der Transmissionskurve f_b lautet nach Gl. (3.11.)

$$s' = \frac{k_f - 1}{E_{kAl} - E_{kMg}} \quad (3.11.)$$

In erster Näherung ist s' gleich der Neigung einer Tangente der f_b -Kurve im Punkt $(E_{kMg} + E_{kAl})/2$ (Abb. 3.8.). g_{tang} beschreibt die Abhängigkeit der Tangentenneigung von der kinetischen Energie E_k . Dann erhält man die Transmissionsfunktion f_b aus der Gleichung

$$f_b = - \int g_{tang} dE_k + C \quad (3.12.)$$

wobei C die Integrationskonstante ist.

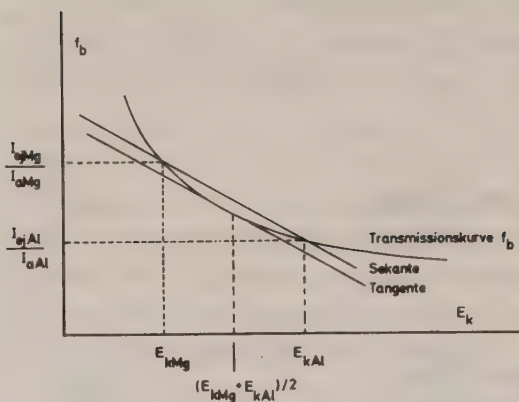


Abb. 3. 8.

Veranschaulichung
der benutzten An-
näherung zur Er-
mittlung der Trans-
mission f_b

Die experimentellen Messungen sind mit Analysatoreinstellungen von 20 und 50 eV ausgeführt worden. Die Analysatorspannung und Kathodenemission waren bei allen Messungen gleich. Weil die gemessenen Proben eine brauchbare Auger-Linie mit Röntgenanregung besitzen müssten, sollte man Proben mit niedrigem Z-Wert ($Z \leq 30$) auswählen. Die Proben waren C (99.99 %), V (chem. rein), Ni (99 %) und Zn (99.99 %). Der Druck in der AK war $\leq 6.7 \cdot 10^{-7}$ Pa. Jede Photoelektronen- und Auger-Linie wurde 3-5 mal gemessen und die Grösse k_f wurde aus den Mittelwerten der Messergebnisse berechnet. Das wurde mit jeder Probe viermal durchgeführt. Dann wurde g_{tang} durch den Mittelwert $\bar{k}_f$ und aus s' -Werten und deren Standardabweichungen als eine gewichtete Gerade der kleinsten Fehlerquadratsumme ermittelt (Abb. 3. 9.). Die $\bar{k}_f$ - und s' -Werte sind in Tabelle V wiedergegeben. Weil g_{tang} mit einer Formel $g_{\text{tang}} = A E_k + B$ definiert wurde, gilt für die Transmission

$$f_b = -\frac{1}{2} A E_k - B E_k + C \quad (3.13.)$$

Tabelle V Die von Experimenten berechneten Werte für $\bar{k}_f$ und s'

Probe	$\frac{e^{(E_{kAl})}}{e^{(E_{kMg})}}$	$\bar{k}_f$	$s' \cdot 10^{-3}$	$\frac{(E_{kMg} + E_{kAl})}{2} / \text{eV}$
$E_a = 20 \text{ V}$				
C	1.1724	1.4179±0.0995	1.7936±0.1255	1086.5
V	1.2048	1.4310±0.0916	1.8498±0.1184	857.5
Ni	1.2913	1.5499±0.0899	2.3601±0.1369	515.5
Zn	1.3708	1.7542±0.1017	3.2369±0.1878	349.5
$E_a = 50 \text{ V}$				
C	1.1724	1.3718±0.0762	1.5957±0.0893	1086.5
V	1.2048	1.4236±0.1566	1.8180±0.2000	857.5
Ni	1.2913	1.5422±0.1549	2.3270±0.2337	515.5
Zn	1.3708	1.6607±0.1508	2.8356±0.2575	349.5

Tabelle VI Koeffizienten für die Transmissionsfunktionen f_b und f'_b sowie für die Anpassung von s' -Werten

Funktion	$E_a = 20 \text{ eV}$	$E_a = 50 \text{ eV}$
$g_{\text{tang}} = A E_k + B$	$A = -(1.6_2 \pm 0.2_6) \cdot 10^{-6}$ $B = (3.3_9 \pm 0.2_1) \cdot 10^{-3}$	$-(1.4_9 \pm 0.2_9) \cdot 10^{-6}$ $(3.2_0 \pm 0.2_8) \cdot 10^{-3}$
$f_b = -1/2 A E_k^2 - B E_k + C$	$C = 3.8_2 \pm 0.2_9$	$3.6_8 \pm 0.3_7$
$f'_b = -1/2 A' E_k^2 - B' E_k + C'$	$A' = -2.4 \cdot 10^{-8}$ $B' = 9.4 \cdot 10^{-4}$ $C' = 2.1$	$-2.2 \cdot 10^{-8}$ $9.7 \cdot 10^{-4}$ 2.0

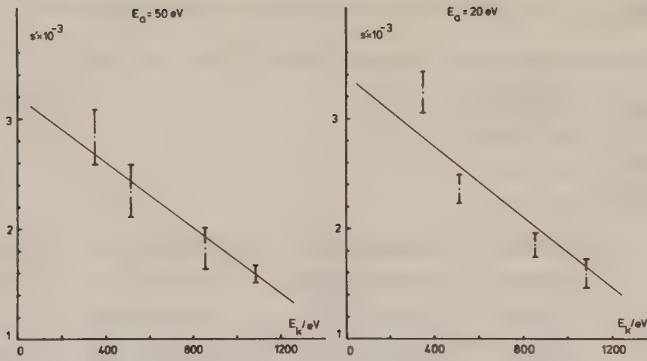


Abb. 3. 9. Abhängigkeit der Sekantenneigung von der kinetischen Energie

Die Koeffizienten A, B und C sind in Tabelle VI präsentiert.

Die Intensität I_a der Auger-Linie wurde zur Bestimmung des Anteils der charakteristischen Strahlung $I_{K\alpha}$ im Röntgenfluss benutzt. Jedoch sollte I_a auch Auger-Elektronen enthalten, die vom Bremsstrahlungskontinuum I_{cont} angeregt sind, und aus diesem Grunde nicht zur Bestimmung des $I_{K\alpha}$ geeignet sind. Die Abschätzung des Anteils der vom Kontinuum angeregten Auger-Elektronen wird im folgenden unternommen. Für die Intensitäten der charakteristischen und der Bremsstrahlung gelten

$$I_{K\alpha} = c_1 i (V_a - V_K) \quad (3.14.)$$

$$I_{\text{cont}} = 1.4 \cdot 10^{-9} i Z V_a^2 \quad (3.15.)$$

Es bedeutet:

- $c_1 = c_1 (V_a / V_K)$ = Parameter, dessen Grösse sich mit dem Verhältnis der Anodenspannung V_a zum K-Anregungspotential V_K ändert
 i = Emission der Kathode
 Z = Ordnungszahl des Anodenmaterials

Der Parameter c_1 ist aus den korrigierten Cr-Röntgenspektren von Loomis und Keith (31) berechnet worden. Für Al- und Mg-Röntgenspektren, die mit einer Anodenspannung von 12 kV angeregt sind, bekommt man dann $c_1 = 4.6 \cdot 10^{-6}$ (Al) und $c_1 = 5.1 \cdot 10^{-6}$ (Mg). Durch Einsetzen der Gl. (3.14.) und (3.15.) erhält man für das Verhältnis der K_α - und Bremsstrahlungsintensitäten $I_{AlK\alpha} / I_{contAl} = 18.4$ und $I_{MgK\alpha} / I_{contMg} = 22.7$. Einfachheitshalber wird angenommen, dass die K_α -Linie eine gaussische Form hat, deren FWHM = 0.7 eV für Mg und 0.9 eV für Al beträgt und dass die Intensität der Bremsstrahlung aus der Kulenkampffschen Formel $I_{Eh\nu} \propto E_{h\nu} (E_o - E_{h\nu})$ (siehe Hinweis 31) zu berechnen ist. Dabei bedeutet $I_{Eh\nu}$ die Intensität der Bremsstrahlung bei der Energie $E_{h\nu}$ und E_o ist die maximale Energie des Röntgenkontinuums.

Durch Integration der Gleichungen

$$I_{Auger, cont} = b_{cont} \int_{E_{ion}}^{E_o} E_{h\nu} (E_o - E_{h\nu}) \sigma(E_{h\nu}) dE_{h\nu} \quad (3.16.)$$

$$I_{Auger, K\alpha} = \frac{b_{char}}{(2\pi\nu^2)^{1/2}} \int_{E_{K\alpha}-3\nu}^{E_{K\alpha}+3\nu} \exp \left[-\frac{(E_{h\nu} - E_{K\alpha})^2}{2\nu^2} \right] \sigma(E_{h\nu}) dE_{h\nu} \quad (3.17.)$$

errechnet man das Verhältnis für die Auger-Intensitäten, die mit dem Bremsstrahlungskontinuum bzw. der charakteristischen Strahlung angeregt sind. Die für die K_{α} -Linie benutzte Normalverteilung ist auf 18.4 für AlK_{α} - und auf 22.7 für MgK_{α} -Strahlung normiert worden. Die Varianz ist $v = 1,064 \cdot FWHM/2$. Das integrierte Kontinuum ist auf die Intensität von 1 normiert worden, so dass die Normierungskonstante $b_{char} = 18.4$ und 22.7 für Al und Mg waren. Die entsprechende Konstante für die beiden Bremsstrahlungen betrug $b_{cont} = 3.5 \cdot 10^{-3}$. E_{ion} ist die Ionisationsenergie für die ursprüngliche Primärlücke im Auger-Übergang. Die Funktion $\sigma(E_{h\nu}) = \exp \left[\sum_{i=0}^3 A_i (\ln E_{h\nu})^i \right]$ ist aus der Tabelle von McMaster et. al. (18), der die Koeffizienten A_i ebenfalls entnommen sind.

Im Falle der Zn-Probe errechnet man für das Verhältnis der vom Kontinuum angeregten Auger-Intensität zu der, die von der charakteristischen Strahlung erzeugt wurde:

$I_{Auger, cont.} / I_{Auger, K_{\alpha}} = 0.9 \%$ für Al- und 0.5% für Mg-Anregung. Die gleichen Verhältnisse für die anderen gemessenen Proben zur f_b -Bestimmung sind ebenfalls kleiner als 1% , d.h. viel geringer als die Standardabweichungen der gemessenen Auger-Linien.

Die benutzte Näherung (Neigung der Tangente etwa gleich der Neigung der Sekante) stimmt exakt, wenn die Krümmung der f_b -Kurve gleich bliebe. Das trifft leider nicht für die erhaltene Funktion von f_b zu, wie man aus Abb. 3.10., Kurve b, bemerken kann. Weil die Kurve für f_b mittels angenäherten Tangenten konstruiert war, kann man daraus schliessen, dass die berechneten f_b -Werte bei niedrigen kinetischen Energien ein

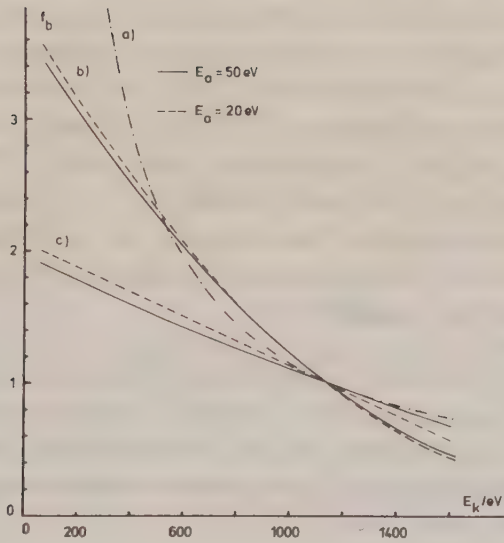


Abb. 3. 10. Transmission des Analysators als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen.
a) Lagrange-Helmholtzsche Elektronenhelligkeit B_a
b) Transmissionsfunktion f_b
c) f'_b ohne Berücksichtigung der Streulängevariation der Photoelektronen

wenig zu klein sind gegenüber den Werten bei höheren Energien. Dort wird die Krümmung kleiner mit der abnehmenden Energie. Die Funktion f_b (Kurve b, Abb. 3. 10.) enthält nicht nur die Änderung der Transmission, sondern auch die Variation der

unelastischen Streulänge der Photoelektronen als Funktion der kinetischen Energie.

Die Kurve c) in Abb. 3.10. präsentiert die Transmission f'_b ohne Streulängevariation der Photoelektronen und die Kurve a) ist schliesslich die theoretische Elektronenhelligkeit B_a aus der Lagrange-Helmholtz-Gleichung (Gl. (3.5.)), die auch nicht die Streulänge berücksichtigt. Die Übereinstimmung zwischen f'_b und B_a ist gut im Energiebereich 1000-1500 eV. Sie wird aber immer schlechter unterhalb 1000 eV. Alle Transmissionskurven sind so normiert, dass sie den Wert 1.0 bei der Energie 1140 eV haben. Das dient zu der Normierung der relativen Intensitäten (vgl. Abschnitt 4.1.).

Aus Gl. (3.5.) ist zu erkennen, dass, wenn man das Verhältnis E_a/E_{ks} konstant hält, die Transmission ebenfalls konstant bleibt. Es könnte ganz nützlich sein, dass ein Instrument zur Messung der relativen Intensitäten eine entsprechende Einrichtung für die Spannungen R und V hat.

3.1.5. Ermittlung der Intensitätsverteilung auf der Probenfläche

Die Probenoberfläche wird nicht gleichmässig von Röntgenstrahlen bestrahlt und die Photoelektronen aus der Probe werden auch nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit vom Analysator aufgenommen. Der Aufnahmewinkel des Analysators wird mit dem Eintrittsschlitz bestimmt, von dem die Intensitätsverteilung hauptsächlich abhängig ist. Abb. 3.11. ermittelt die Verteilung in vertikaler und horizontaler Richtung. Die Messung wurde mit Schlitzbreite von 2 mm durchgeführt. Als Probe war eine Cu-Scheibe

von 1 mm Durchmesser, die an verschiedenen Stellen der Probenoberfläche gemessen wurde.

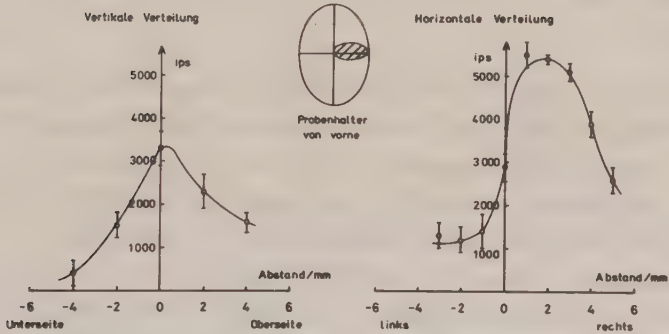


Abb. 3.11. Intensitätsverteilung auf der Probenoberfläche

3.2. Messungen der relativen Intensitäten der Photoelektronenlinien

3.2.1. Durchführung der ersten Messreihe (MR I)

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene Messreihen der relativen Intensitäten ausgeführt. In der MR I wurden die Spektren mit dem XY-Schreiber aufgenommen und sie konnten daher nur graphisch ausgewertet werden (27, 32). Dagegen wurde die Messapparatur für die zweite Messreihe durch einen Vielkanalanalysator und ein Magnetbandgerät

ergänzt, welche die digitale Speicherung der Spektren ermöglichen. Dadurch wurde die Auswertung exakter. Der zweite Unterschied zwischen den Messreihen bestand darin, dass bei der Auswertung der MR I die Faktoren f'_b (30), $g(\theta, Z)$ (25) und λ_e (Abschnitt 2.4.) noch nicht bekannt waren. Im folgenden werden die Messverfahren für die beiden Reihen näher erläutert.

Die Intensitäten in der MR I wurden unter Annahme der Normalverteilung aus der Höhe und der Breite des Peaks berechnet. Die Formel für die Intensität war $I = 1.064 h W_{1/2}$, wobei h die Peakhöhe in ips und $W_{1/2}$ die Peakbreite (FWHM) in eV bedeuten. Die numerische Konstante rührt von der Gauss-Verteilung her. Abb. 3.12. zeigt ein Beispiel von 1s-, 2p-, 3d- und 4f-Photoelektronenpeaks. Aus dem Bild ist zu erkennen, dass die Mg 1s_{1/2}- und Au 4f_{7/2}-Linien ziemlich gut die Annahme einer Normalverteilung erfüllen. Dagegen passen die Cu 2p_{3/2}- und Sn 3d_{5/2}-Peaks nicht so gut zur gaussischen Linienform, was mit dem ansteigenden Untergrund an der Seite der niedrigeren Energie wegen Anregungen in Leitfähigkeitsband zu erklären ist (33).

Die Spektrometereinstellungen bei den Intensitätsmessungen waren: Röntgenröhre $V_a = 12$ kV, $i = 40$ mA, Analysator $E_a = 20$ eV, Scanbreite 100 V, Scanzeit 3000 s, Zeitkonstante 10 s, Detektorspannung 3.8 kV, Analysatorschlitze 2 mm. Vor jeder Messung wurde ein Breitspektrum von 1000 eV aufgenommen um die Verunreinigungen wie Kohlenstoff und Sauerstoff auf der Probe nachzuweisen. Der Druck im Analysator war $\leq 1.3 \cdot 10^{-7}$ Pa während der Messungen. Mit den vorgenannten Einstellungen war die FWHM für die Au 4f_{7/2}-Linie 1.3 eV.

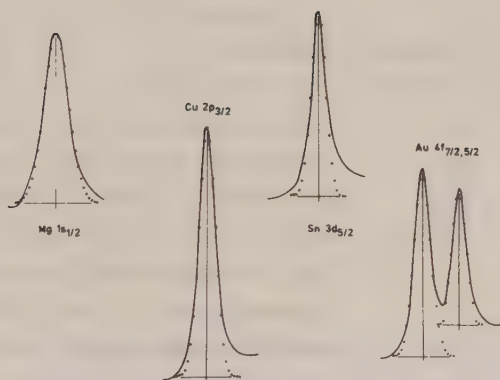


Abb. 3.12. Vergleich einiger gemessener Photoelektronenlinien (—) mit der Normalverteilung (•)

Die Proben waren entweder aufgedampfte Schichten oder dünne Scheiben von Materialien, deren Reinheit und Art der Probenherstellung in Tabelle VII dargestellt sind. Um die Schwächung der Photoelektronenintensitäten und auch die Dublettbildung der Linien wegen chemischer Verschiebung bei der Oxidation zu verhindern, wurde für einige Proben eine besondere Präparationstechnik entwickelt (35).

Die Elemente Al, La und Dy besitzen ein messbares Gettervermögen, auf Grund dessen sie im Vakuum Sauerstoff aus dem Restgas binden. Weil die kräftig im Vakuum gesputterte Aluminiumscheibe (99.99 %) immer noch sehr oxidiert war, musste man überlegen, ob eine Vakuumverdampfung eine sauerstofffreie

Tabelle VII Probematerialien, Reinheit und Präparation der
Proben in der MR I

Z	Element	Reinheit	Präparation	O 1s- Linie	C 1s- Linie
6	C	SP	Graphitscheibe	0.1	1.0
11	Na	CR	Scheibe unter Petroleum	0.2	0.01
12	Mg	CR	Aufd., W-Fil., $1.3 \cdot 10^{-5}$	0.05	NG
13	Al	99.99 %	Aufd., W-Fil., $6.7 \cdot 10^{-4} \text{N}_2$	0.6	0.1
20	Ca	CR	Aufd., W-Fil., $1.3 \cdot 10^{-4}$	NG	NG
23	V	CR	Scheibe	0.3	NG
25	Mn	CR	Aufd., Ta-Schiff, $6.7 \cdot 10^{-4}$	0.09	NG
28	Ni	99 %	Aufd., W-Fil., $4 \cdot 10^{-4}$	0.02	NG
29	Cu	p. A.	Aufd., W-Fil., $1.1 \cdot 10^{-4}$	NG	0.01
30	Zn	99.9985 %	Aufd., Ta-Schiff, $6.7 \cdot 10^{-5}$	NG	NG
32	Ge	Z. G.	Aufd., W-Schiff, $4 \cdot 10^{-3}$	0.09	0.06
34	Se	CR	Aufd., Mo-Schiff, $1.3 \cdot 10^{-4}$	NG	NG
39	Y	99.9 %	Scheibe	NG	NG
42	Mo	VR	Scheibe	NG	NG
47	Ag	CR	Aufd., W-Fil., $5.3 \cdot 10^{-5}$	NG	0.06
48	Cd	CR	Scheibe	NG	NG
49	In	99.9 %	Aufd., Ta-Schiff, $1.3 \cdot 10^{-4}$	NG	NG
50	Sn	CR	Folie	NG	NG
51	Sb	CR	Aufd., Ta-Schiff, $9.3 \cdot 10^{-5}$	NG	NG
56	Ba	CR	Aufd., W-Fil., $4 \cdot 10^{-5}$	0.18	NG
57	La	99.9 %	Aufd., W-Fil., $1.3 \cdot 10^{-4} \text{N}_2$	0.03	NG
66	Dy	99.9 %	Aufd., W-Fil., $6.7 \cdot 10^{-4} \text{N}_2$	0.09	NG
73	Ta	VR	Scheibe	0.7	NG
74	W	VR	Scheibe	0.14	0.14
78	Pt	EG	Scheibe	NG	NG

Tabelle VII		Fortsetzung			
79	Au	99,9 %	Aufd., W-Fil., $1,3 \cdot 10^{-5}$	NG	NG
82	Pb	99,9995 %	Scheibe	NG	NG
83	Bi	CR	Aufd., Ta-Schiff, $6,7 \cdot 10^{-5}$	NG	NG

Erläuterungen zu Abkürzungen:

SP = spektrographische Reinheit

CR = chemisch rein

p. A. = pro Analyse

Z. G. = zonengeschmolzen

VR = Verdampfermaterialreinheit

EG = elektrochemischer Reinheitsgrad

Aufd. = Aufdampfung

Fil. = Filament

Schiff = gelöchertes Verdampferschiffchen

NG = nicht gemessen

N₂ = Aufdampfung in N₂-Atmosphäre

Drücke sind in Pascal-Einheiten ($\text{Pa} = \text{N/m}^2$) angegeben.

Probe ergeben könnte. Eine Aufdampfung hatte keine besseren Ergebnisse ergeben, weil die Restgasatmosphäre immer noch genug Sauerstoff in molekularer Form und in Form von Wasserdampf enthält. Auch das Probenmaterial enthielt Sauerstoff reichlich, wie man nach dem Sputtering der Al-Scheibe feststellen konnte. Das Aufdampfen in Ar-Atmosphäre ergab schon eine weniger oxidierte Oberfläche. Aber erst eine Stickstoffatmosphäre von etwa $1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa bei der Bedampfung brachte eine saubere Al-Schicht. Die Breitspektren von Proben in den oben erwähnten Versuchen sind in Abb. 3.13. zu sehen.

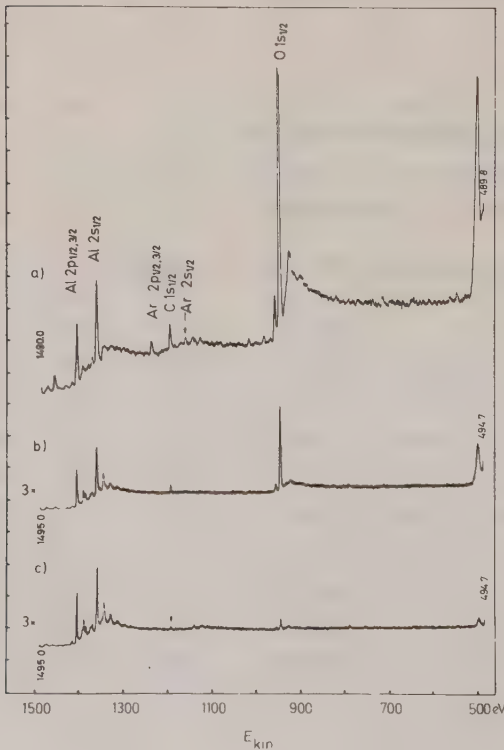


Abb. 3.13.
Breitspektren der Al-Proben in Präparationsversuchen.
a) Ionenzerstäubung der Al-Scheibe
b) Aufdampfung in Ar- und
c) in N₂-Atmosphäre

Tabelle VIII Ergebnisse aus den Experimenten zur Präparation der Al-, La und Dy-Proben

Element	gemessene Linie	1) Sputtering der Scheibe	Peakhöhenverhältnis Sauerstoff zu Metall		
			2) Aufd. im Restgas	3) Aufd. in Ar	4) Aufd. in N ₂
Aluminium	2s _{1/2}	> 3. 4	3. 4(≥9. 10 ⁻⁵) ⁻⁴	1. 8(6. 7. 10 ⁻⁴)	0. 14(6. 7. 10 ⁻⁴)
Lanthan	3d _{5/2}	-	0. 23(≥1. 3. 10 ⁻⁴)	-	0. 03(1. 3. 10 ⁻⁴)
Dysprosium	3d _{5/2}	0. 26	-	-	0. 09(6. 7. 10 ⁻⁴)

Druckangaben in Klammern in Pa (N/m²)

Die Reaktivität des Aluminiums sogar im Vakuum von $2,7 \cdot 10^{-7}$ Pa geht aus Abb. 3.14. hervor, wo die Kurve die Zunahme der $O\ 1s_{1/2}$ - gegenüber der $Al\ 2s_{1/2}$ -Linie als Funktion der Zeit zeigt. Tabelle VIII gibt die Ergebnisse der Versuche wieder.

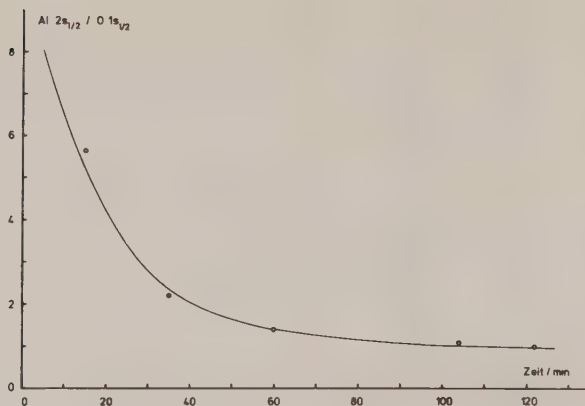


Abb. 3.14. Oxidation der Al-Schicht im Vakuum von $2,7 \cdot 10^{-7}$ Pa mit der Zeit nach der Aufdampfung

Auch die Proben von La und Dy wurden in einer N_2 -Atmosphäre mit Bedampfung hergestellt. Dabei wurde die Oberflächen-oxidierung ganz wesentlich vermindert.

Es ist zu vermuten, dass das Aufdampfmaterial in N_2 -Atmosphäre irgendwelchen Oberflächenreaktionen entweder am Verdampfer oder am Substrat unterliegt. Dass es nicht nur ein Abschirmungseffekt des Schutzgases sein kann, bestätigt der Versuch in der Ar-Atmosphäre. Auf jeden Fall hat der Stick-

stoff die Oxidation der Proben verhindert. Die gründlichere Durchführung der Methode ist aus (35) zu ersehen. Die Verdampfung in N_2 -Atmosphäre ist auch abhängig von der Luftfeuchtigkeit, weshalb der Partialdruck vom Stickstoff individuell nach dem ursprünglichen Restgasdruck reguliert werden muss.

Sonst waren die Proben mit normaler Technik präpariert, wie Tabelle VII zeigt. Nur die Na-Probe wurde von einem in Petroleum aufbewahrten Stück geschnitten und unter Petroleumfilm in Vakuum gebracht.

3.2.2. Messverfahren in der zweiten Messreihe (MR II)

Das Blockschema der Messanordnung in der MR II ist in Abb. 3.15. wiedergegeben. Lediglich sind Vielkanalanalysator (VKA) und Magnetbandgerät (MBG) dazu gekommen um die Spektren für die Datenverarbeitung aufzunehmen. Die benutzten Probenmaterialien und Probenherstellungsmethoden sind in Tabelle IX präsentiert. Die nachgewiesene Reinheit der gemessenen Proben bezüglich Sauerstoff und Kohlenstoff ist ebenfalls angegeben.

Die Aufnahmeeinstellungen des Spektrometers waren in dieser Messreihe: Röntgenröhre $V_a = 12$ kV, $i = 20$ mA, Analysator $E_a = 50$ eV, Scanbreite 1000 V, Scanzeit 300 s und Zeitkonstante 0,1 s, die bei dieser Messanordnung uninteressant für die Empfindlichkeit ist, weil der VKA die Impulse schon vor dem Rate-meter entnimmt (vgl. 3.1.3.). Detektorspannung war 3,8 kV, Ansprechschwelle des Verstärkers 2,00 und Schlitze 2 mm. Die Spektren wurden mit Hilfe des VKA (ND 100, MCS-Mode) und des

Tabelle IX Probematerialien, Reinheit und Präparation der
Proben in der MR II

Z	Element	Reinheit	Präparation	O 1s- Linie	C 1s- Linie
6	C	SP	Graphitscheibe	0.1	1.0
11	Na	CR	Aufd., Ta-Schiff, $1.3 \cdot 10^{-4}$	0.28	0.02
12	Mg	CR	Scheibe, Aufd.	0.36	NN
13	Al	99.99 %	Aufd., W-Fil., $6.7 \cdot 10^{-4} \text{N}_2$	<0.9	0.1
16	S	CR	Pulver auf Doppel-Tesaband	NN	NN
20	Ca	CR	Aufd., W-Fil., $1.3 \cdot 10^{-4} \text{Ar}$	<0.46	NN
22	Ti	CR	Aufd., W-Fil., $1.3 \cdot 10^{-4} \text{N}_2$	<0.23	NN
23	V	CR	Scheibe	<0.45	0.07
24	Cr	CR	Aufd., Ta-Schiff, $1.3 \cdot 10^{-4}$	NG	NG
25	Mn	CR	Aufd., Ta-Schiff, $1.1 \cdot 10^{-4} \text{N}_2$	0.56	0.17
26	Fe	CR	Scheibe	0.12	0.04
28	Ni	99 %	Aufd., W-Fil., $4 \cdot 10^{-4}$	0.03	NN
29	Cu	p. A.	Aufd., W-Fil., $1 \cdot 10^{-4}$	0.06	NN
30	Zn	99.9985 %	Aufd., Ta-Schiff, $6.7 \cdot 10^{-5}$	0.12	0.04
32	Ge	Z. G.	Aufd., Ta-Schiff, $1.3 \cdot 10^{-5}$	0.19	0.1
34	Se	CR	Scheibe	NN	0.22
39	Y	99.9 %	Scheibe	<0.78	NN
42	Mo	VR	Scheibe	0.1	0.09
47	Ag	CR	Aufd., W-Fil., $6.7 \cdot 10^{-5}$	NN	NN
48	Cd	CR	Scheibe	0.04	NN
49	In	99.9 %	Folie	NN	0.01
50	Sn	CR	Folie	0.03	NN
51	Sb	CR	Aufd., Ta-Fil., $8 \cdot 10^{-5}$	NN	NN
56	Ba	CR	Aufd., W-Fil., $1.3 \cdot 10^{-3}$	0.17	0.14
57	La	99.9 %	Aufd., W-Fil., $4 \cdot 10^{-4} \text{N}_2$	<0.1	0.05

Tabelle IX

Fortsetzung

62	Sm	99,9 %	Aufd., Ta-Schiff, $6,7 \cdot 10^{-5}$	<0,27	0,09
66	Dy	99,9 %	Aufd., W-Fil., $2,7 \cdot 10^{-4} \text{N}_2$	0,12	NG
73	Ta	VR	Scheibe	0,19	0,09
74	W	VR	Scheibe	0,14	0,09
78	Pt	EG	Scheibe	NN	NN
79	Au	99,9 %	Scheibe	NN	0,04
82	Pb	99,9985 %	Scheibe	NN	NN
83	Bi	CR	Scheibe	NN	NN
92	U	99,8 %	Aufd., W-Fil., $5 \cdot 10^{-4} \text{N}_2$	0,04	NN

Abkürzungen zu Reinheit und Präparation: siehe Tabelle VII.

Ar nach der Druckangabe (N/m^2) bedeutet Aufdampfung in Ar-Atmosphäre. NG = nicht gemessen, NN = nicht nachgewiesen

MBG (Pertec 7 x 40) auf Magnetband aufgenommen. Das erlaubte die Spektrenauswertung mit dem vorhandenen PDP 15-Rechner. Um möglichst gute Auflösung bei Photoelektronenpeaks zu erreichen, wurden die Spektren auf 4 K gespeichert, so dass die Scanzeit in VKA 80 ms/Kanal betragen musste.

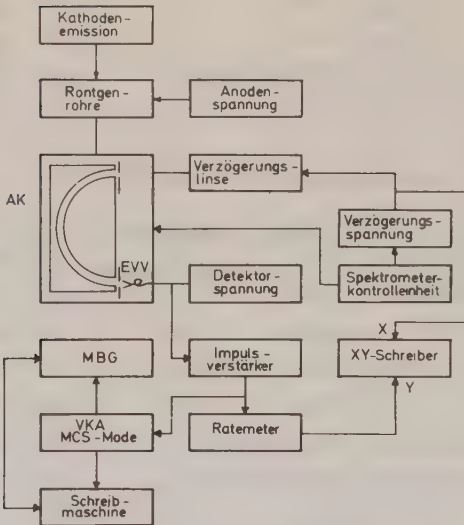


Abb. 3.15.
Die Messanordnung
in der zweiten Mess-
reihe

Bei der Auswertung wurden die Programme MSPCT, MRKSP (45) und CAOS (46) benutzt, die in das Betriebssystem des Rechners eingebaut sind. Normalerweise reichte es aus, die Photoelektronenlinien mit dem MSPCT zu integrieren. Das Programm kann aber keine überlappten Linien auflösen und rechnet auch keinen Fehler für die berechnete Peakfläche. Deshalb und auch um die Schwächung der Intensität wegen der

Restgasadsorption zu verfolgen, wurden mindestens fünf Spektren von jeder Probe nacheinander aufgenommen, was die Berechnung des mittleren Fehlers des Mittelwertes für die Intensität ermöglichte. Um überlappte Peaks aufzulösen braucht man die Programme MRKSP und CAOS, das auch den Fehler für die Peakfläche angibt. MRKSP ist Hilfsprogramm, das die in das CAOS eingegebenen Daten von Spektren bearbeitet. Das CAOS rechnet eine nicht-lineare Gauss-Anpassung unter Berücksichtigung der kleinsten Summe der Fehlerquadrate und weiter auf Grund der Anpassung u. a. die Position und die Fläche des Peaks mit ihren Fehlern aus. Es ist aber auch bekannt, dass Photoelektronenlinien entweder eine Gauss- oder Lorentz-Form haben je nachdem, ob der Einfluss des Instruments oder der Lebenszeit des betreffenden Niveaus grösser ist (36). Nur die intensivsten Linien, bei denen der Lorentzsche Anteil am geringsten ist, wurden mit dem CAOS berechnet, insoweit es sich um überlappte Peaks handelte. Wenn die Peakverteilung eine Schulter hatte, wurde sie mit einem zusätzlichen Energieverlustpeak angenähert, der mit dem Hauptpeak summiert wurde.

Jede Probe wurde direkt vor der Messung mit Ar-Ionen geätzt. Die Sputterbedingungen waren typisch: Energie der Ar-Ionen 6 keV, Ionenstrom 20 μ A und die Sputterzeit 30 Minuten.

Um die Stabilität des Röntgenflusses und der sonstigen Messanordnung zu prüfen, wurde das Au 4f-Dublett sechsmal im Laufe des Versuchs als Standard gemessen. Der gewichtete Mittelwert der sechs Messerien je fünf Einzelmessungen ergibt (8800 ± 300) ips mit einem relativen Fehler von 3.4 %.

Es wurde schon vorher im Abschnitt 2.5. erwähnt, dass die Verstärkung des EVV etwa bis $3 \cdot 10^4$ ips konstant bleibt; d.h. die Verstärkungskurve als Funktion der Zählrate bricht nicht davor ab. Das wurde mit einer Untersuchung des $\text{Au } 4f_{7/2, 5/2}^-$ Dubletts mit verschiedenen Zählraten geprüft.

3.3. Messung der unelastischen Streulänge für Photoelektronen

Die Kenntnis der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen in unelastischer Streuung ist unbedingt notwendig um quantitative oder semiquantitative Messungen an der Probeoberfläche durchzuführen. Das wurde schon im Abschnitt 2.4.1. festgestellt. Weil die Ermittlung der Streulänge λ_e dort aus vielen verschiedenen Messungen mit unterschiedlichen Geräten erfolgte und weil die Streuung der Messergebnisse sehr gross war, wurde hier versucht, zur Kontrolle für einige Elemente die mittleren Streulängen zu bestimmen.

Es gibt hauptsächlich zwei Messmethoden die Streulänge zu erhalten. In der ersten misst man das Abklingen einer Photoelektronenlinie aus der Unterlage, die mit einem Absorber bedeckt wird. Diese sei Absorptionsmethode genannt. In der zweiten wird die Zunahme einer Photoelektronenintensität aus der Bedeckung als Funktion der zunehmenden Dicke so lange gemessen bis die Intensität nicht mehr anwächst. Dieses ist die sog. Sättigungsmethode. Im Prinzip sind die beiden Methoden einfach. Sie erfordern allerdings im Photoelektronenspektrometer ein Messgerät für die Schichtdicke. In der Praxis werden auf eine gewählte Unterlage, deren Intensität ohne Absorber zuvor gemessen wurde, nacheinander dünne Schichten

aufgedampft. Zwischen den Aufdampfungen werden die Intensitäten sowohl aus der Unterlage als auch aus dem Absorber bestimmt. Im Idealfall, d.h. wenn es keine Restgasadsorption auf der Unterlage bzw. auf dem Absorber und keine unvollständige Schichtbildung gibt, bekommt man Absorptions- bzw. Sättigungskurven nach dem exponentialen Absorptionsgesetz. Zunächst werden die zwei Methoden getrennt behandelt.

In der Absorptionsmethode gilt Gl. (3.18.)

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{exp}} \sin \phi_2}\right) \quad (3.18.)$$

I ist die gemessene Intensität aus der Unterlage, die mit einer Schicht von der Dicke d bedeckt ist. I_0 bedeutet die Intensität ohne Absorber, λ_{exp} die experimentelle freie Weglänge in der unelastischen Streuung und $\phi_2 = \pi/4 =$ Austrittswinkel für das betreffende Photoelektron.

Die Gleichung in der Sättigungsmethode lautet entsprechend

$$I = I_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{exp}} \sin \phi_2}\right) \right] \quad (3.19.)$$

Die beiden Gleichungen sind durch Logarithmieren zu lösen.

Es gilt dann

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{d}{\lambda_{\text{exp}} \sin \phi_2} \quad (3.18.a.)$$

$$\ln\left(\frac{I_0 - I}{I_0}\right) = - \frac{d}{\lambda_{\text{exp}} \sin \Theta_2} \quad (3.19.a.)$$

wobei I_0 jeweils die grösste gemessene Intensität ist. In beiden Fällen lässt sich λ_{exp} aus der Steigung der Gerade ermitteln.

Das Experiment zur Streulängenmessung wird so durchgeführt, dass ein Quarzkristall, der mit Goldelektroden versehen ist, als Unterlage dient. Der Kristall dient gleichzeitig zur Schichtdickenmessung. Es ist bekannt, dass der Quarz seine Eigenfrequenz nach der auf ihn aufgedampften Massenbelegung ändert. Die Frequenzänderung kann gegen die Massenbelegung geeicht werden, so dass die Schichtdicke bestimmt werden kann. Streng genommen gilt das nur unter Voraussetzung, dass die Dichte der Schicht gleich der des massiven Materials ist. Bei Schichten noch "dünner" als eine Atomlage verliert die Dichte ihre Bedeutung. Als Kristalle benutzt man Quarz-Einkristalle, die in einer bestimmten Richtung geschnitten sind. Der sog. AT-Schnitt verfügt über eine hohe Temperaturstabilität der Eigenfrequenz.

Die Frequenzänderung des Messquarzes wird gegen die Frequenz eines Referenzkristalls verglichen und sie wird von der Messelektronik für die Anzeige bearbeitet. Die Elektronik in der Mikrowaage für Schichtdicken zählt digital und hat eine dezimale Anzeige.

3.3.1. Eichung der Mikrowaage

Die Benutzung des piezoelektrischen Effekts als Mikrowaage ist schon seit zwanzig Jahren bekannt (37). Dass die Frequenz-

änderung Δf des Quarzes direkt proportional zur Massenbelegung (m/F) ist, wurde von vielen Autoren geprüft (38). Es gilt für die Änderung (39)

$$\Delta f = -C_f \left(\frac{m}{F} \right) \quad (3.20.)$$

Dabei bedeuten:

$-C_f = f_o^2 / (N \cdot \rho_q)$ Schichtwägeempfindlichkeit

(m/F) = Massenbelegung auf dem Kristall

f_o = Eigenfrequenz des Quarzes (9 MHz)

N = Frequenzkonstante

ρ_q = Dichte des Quarzes

Die Frequenzkonstante für die hier benutzten Kristalle mit AT-Schnitt von $35^\circ 10'$ und Dicke von 0,186 mm beträgt $N = 166.579 \text{ kHz cm}$. Weil die Dichte $\rho_q = 2.649 \text{ g cm}^{-3}$ ist, lässt sich die Mikrowaagenkonstante C_f für die Frequenz 9 MHz bestimmen. Sie ist dann $-C_f = 1.836 \cdot 10^8 \text{ Hz g}^{-1} \text{ cm}^2$, was bedeutet, dass eine Massenbelegung von $1 \mu\text{g cm}^{-2}$ eine Frequenzänderung von 183,6 Hz an dem Kristall verursacht.

Um die Mikrowaage experimentell zu eichen wurde Cu auf einen Quarz gedampft, wobei die Frequenzänderung Δf aus dem Messgerät abgelesen wurde. Zunächst war die Cu-Bedeckung aus der Kristalloberfläche mit 0,3 ml 65 % HNO_3 gelöst und danach die Lösung mit Differential Pulse Polarography (DPP) auf Kupfer analysiert worden (40). Der Durchmesser der Kristalle betrug 10 mm und der der Goldelektroden des Quarzes 8 mm. Weil die ganze Kristallfläche mit Cu bedampft wurde, aber die von Goldelektroden bestimmte schwingende Fläche nur $F_f = 0.64 \cdot F_q$ ist, sind die mit DPP bestimmten Cu-Mengen

dementsprechend zu gross. Das am Aussenrand des Quarzes kondensierte Cu hat keinen Einfluss auf die Frequenz des Kristalls. Die korrigierten Messergebnisse sind in Tabelle X zusammengefasst.

Tabelle X Eichung der Mikrowaage mit Hilfe der DPP

$-\Delta f/\text{Hz}$	$m_{\text{Cu}}/\mu\text{g}$	$(m/F)_{\text{Cu}}/\mu\text{g cm}^{-2}$
1330	2.54	5.05
2000	4.58	9.11
3000	6.86	13.65
6160	15.25	30.34
12130	31.01	61.69

Man errechnet für die Frequenzänderung eine Ausgleichsgerade $-\Delta f = (3.4 \pm 0.3) \cdot 10^2 + (1.91 \pm 0.01) \cdot 10^2 (m/F)$, wobei Δf in Hz und (m/F) in $\mu\text{g cm}^{-2}$ ausgedrückt sind. Die Steigung gibt die Schichtwäageempfindlichkeit direkt an. Der Abschnitt in Abb. 3.16. deutet auf einen systematischen Messfehler bei der Eichung hin. Er zeigt, dass bei jeder DPP-Messung etwa $0.9 \mu\text{g Cu}$ verlorengingen. Die experimentelle Konstante $-C_{f,\text{exp}} = 191 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^2$ ist 3.3 % grösser als die theoretischen $183.6 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^2$. Trotzdem wurde der experimentelle Wert der C_f für die Streulängenbestimmung verwendet.

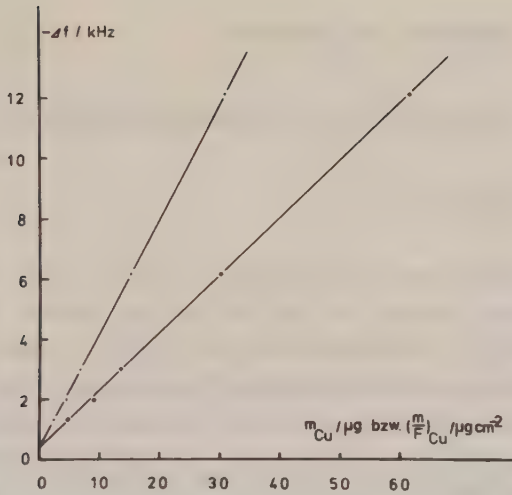


Abb. 3. 16. Die Eichkurven zur Bestimmung der Mikrowaagenkonstante $-C_f$. Die obere Kurve stellt die Frequenzänderung Δf als Funktion der Menge m_{Cu} des Cu bzw. der Massenbelugung $(m/F)_{\text{Cu}}$ auf der schwingenden Quarzfläche dar.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Relative Intensitäten der gemessenen Elemente

4.1.1. Messreihe I

Die Ergebnisse aus der MR I sind in Abb. 4.1., 4.2. und 4.3. präsentiert. In Abb. 4.1. wird es deutlich, dass die Elemente Na, Ni und Cd abweichende Resultate ergaben. Sonst sind die Intensitätskurven als Funktion der Ordnungszahl stetig. Abb. 4.2. bezieht die Messergebnisse auf die im Kapitel 2. berechneten Wirkungsquerschnitte. Man sieht, dass die Übereinstimmung am Anfang jedes Bereichs gut ist, aber sie wird allmählich schlechter. Die Erklärung ist möglicherweise in einem Fehler in der Intensitätsbestimmung mit Hilfe von Peakhöhe und -breite insbesondere bei der $\text{Ca } 2p_{3/2}$ -Intensität zu finden. Vielleicht hat auch die Nichtberücksichtigung der Analysatortransmission f_b Abweichungen verursacht (30). Die Faktoren, wie freie Weglänge λ_e und Asymmetriefaktor der Photoelektronenverteilung $g(\theta, Z)$ (25), haben natürlich auch ihren Einfluss auf die Intensitäten.

Eine frühere Messung von Photoelektronenintensitäten, die von Wagner veröffentlicht worden war (34), wurde mit verschiedenen Verbindungen durchgeführt. Deshalb war es interessant zu untersuchen, ob es grosse Abweichungen zwischen den Wagnerschen Messpunkten und den vorliegenden Ergebnissen gibt, die aus reinen Elementen gemessen waren. Es wird behauptet (41), dass beachtliche Unterschiede aus verschiedenen Verbindungen eines Elements zu erwarten sind. Abb. 4.3. zeigt den Ver-

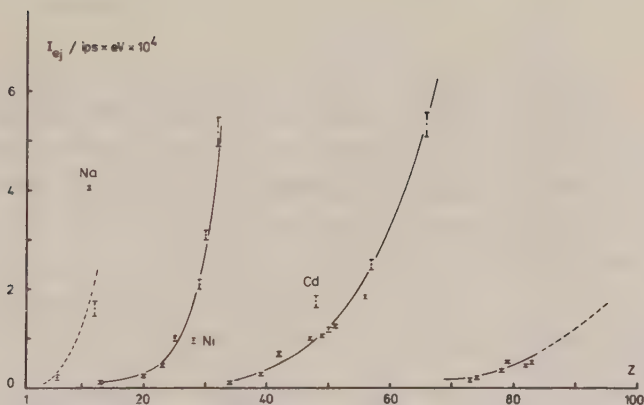


Abb. 4. 1. Die gemessenen Intensitäten der $1s_{1/2}^-$, $2p_{3/2}^-$, $3d_{5/2}^-$ und $4f_{7/2}^-$ -Linien in der Messreihe I

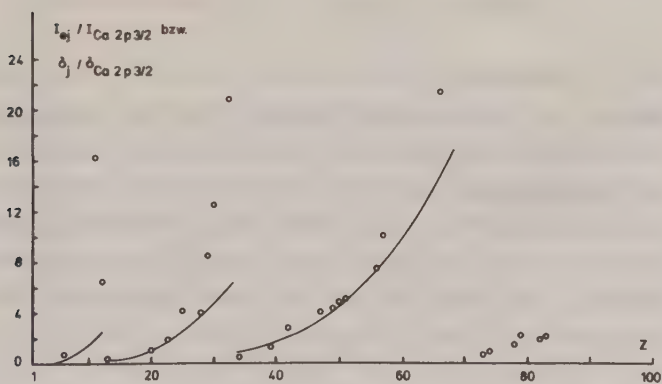


Abb. 4. 2. Die relativen Intensitäten $I_{ej} / I_{Ca\ 2p_{3/2}}$ (o) und die berechneten Wirkungsquerschnitte $\sigma_j / \sigma_{Ca\ 2p_{3/2}}$ (—) für $1s_{1/2}^-$, $2p_{3/2}^-$, $3d_{5/2}^-$ und $4f_{7/2}^-$ -Niveaus

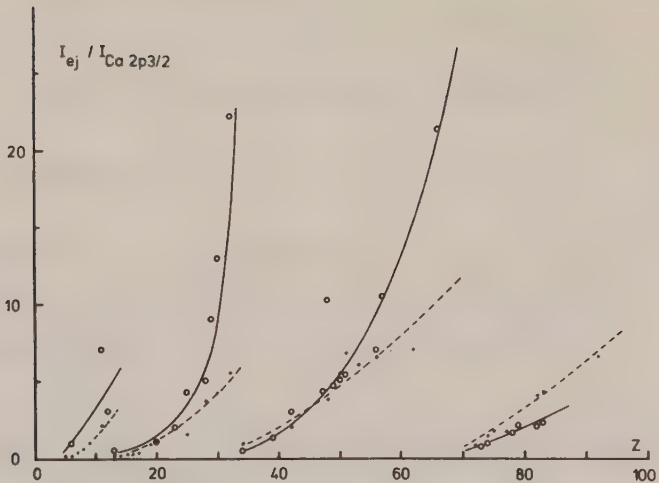


Abb. 4. 3. Die gegen $Ca\ 2p_{3/2}$ normierten Photoelektronenintensitäten von Wagner (---) und der MR I (o—)

gleich zwischen der Wagnerschen und der MR I der vorliegenden Arbeit. Die Intensitäten dieser Arbeit sind etwas grösser in den drei ersten Bereichen. Das mag daran liegen, dass die Messungen mit verschiedenen Instrumenten und somit auch in unterschiedlichen Vakuumbedingungen durchgeführt wurden. Allerdings würde das nicht die Abweichung im vierten Bereich erklären. Auf jeden Fall sind die beiden Ergebnisse noch miteinander vergleichbar.

Um die Photoelektronenpeaks richtig in Spektren zu integrieren und dadurch eine bessere Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem Experiment zu erreichen, wurde die zweite Messreihe MR II durchgeführt.

4.1.2. Messreihe II

Die in Bezug auf f_b , $g(\theta, Z)$ und λ_e korrigierten relativen Intensitäten der MR II werden hier auf die Theorie bezogen. Die absoluten Intensitäten aus der MR II sind in Tabelle XI gesammelt. Um noch die Verhältnisse zwischen den Elementen zu verdeutlichen sind die Photoelektronenintensitäten aus den $1s_{1/2}^-$, $2p_{1/2}^-$, $2p_{3/2}^-$, $3d_{3/2}^-$, $3d_{5/2}^-$, $4f_{5/2}^-$ und $4f_{7/2}^-$ -Niveaus in Abb. 4. 4. gezeigt.

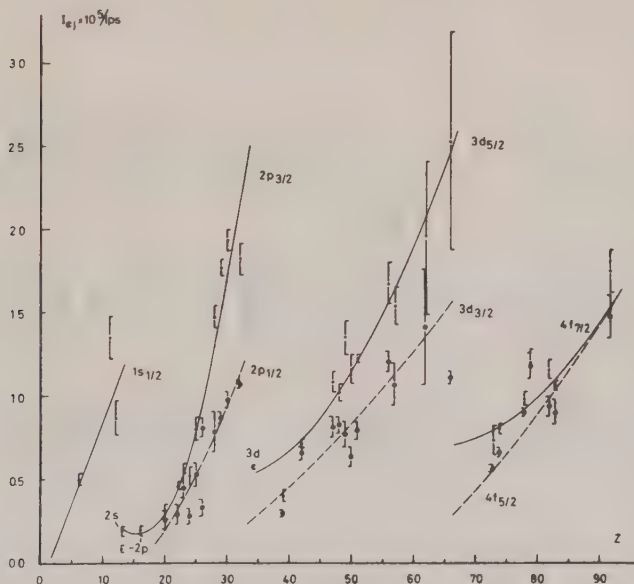


Abb. 4. 4. Die gemessenen Intensitäten der Messreihe II.
 ([—]) bedeutet $2p_{3/2}^-$, $3d_{5/2}^-$ bzw. $4f_{7/2}^-$;
 ([- - -]) $2p_{1/2}^-$, $3d_{3/2}^-$ bzw. $4f_{5/2}^-$ -Linien.
 Die durchgezogenen Kurven sind Ausgleichsgerade bzw. -parabeln.

Tabelle XI Die gemessenen absoluten Intensitäten ($\text{ips} \cdot 10^4$) der MR II

Z	Elem.	$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$
6	C	4.7 ± 0.3			
11	Na	14 ± 1			
12	Mg	9 ± 1			
13	Al		3.0 ± 0.3	1.9 ± 0.3	
16	S		1.6 ± 0.3	2.0 ± 0.2	
20	Ca		2.4 ± 0.6	2.6 ± 0.5	3.1 ± 0.4
22	Ti			2.9 ± 0.6	4.6 ± 0.1
23	V			4.4 ± 0.6	5.7 ± 0.3
24	Cr			2.8 ± 0.4	5.2 ± 0.6
25	Mn		3.9 ± 0.5	5.3 ± 0.7	8.0 ± 0.7
26	Fe			3.3 ± 0.5	8.1 ± 0.5
28	Ni			8 ± 1	14.8 ± 0.6
29	Cu			8.7 ± 0.3	17.7 ± 0.4
30	Zn			9.8 ± 0.5	19.4 ± 0.7
32	Ge			10.7 ± 0.2	18 ± 1

	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$
34 Se	1.8 ± 0.1	8 ± 2	3.6 ± 0.2	5.6 ± 0.1	
39 Y	2.1 ± 0.5	3.0 ± 0.4	4.9 ± 0.4	2.9 ± 0.2	4.0 ± 0.3
42 Mo	2.1 ± 0.5	3.7 ± 0.7	7 ± 1	6.5 ± 0.5	7.1 ± 0.3
47 Ag	3 ± 1	4 ± 1	6.6 ± 0.4	8.1 ± 0.7	10.8 ± 0.6
48 Cd	3 ± 2	3.3 ± 0.3	6 ± 1	8.2 ± 0.5	10.2 ± 0.5
49 In	2 ± 1	3.3 ± 0.4	6 ± 1	8 ± 1	14 ± 1
50 Sn		2.4 ± 0.6	5 ± 1	6.3 ± 0.6	12 ± 1
51 Sb	0.8 ± 0.1	2.5 ± 0.6	5.3 ± 0.6	7.9 ± 0.5	12.2 ± 0.2
56 Ba				1.2 ± 0.6	17 ± 1
57 La			1.6 ± 0.4	11 ± 1	15 ± 1
62 Sm				14 ± 4	20 ± 5
66 La				11.1 ± 0.3	25 ± 6
	$4s_{1/2}$	$4p_{1/2}$	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$
73 Ta	4 ± 1	4 ± 1	6.1 ± 0.5	7 ± 1	8.3 ± 0.6
74 W			5 ± 1	6 ± 1	5.64 ± 0.06
78 Pt	1.7 ± 0.3	2 ± 1	4 ± 1	7 ± 2	6.6 ± 0.3
79 Au	3 ± 2	2 ± 1	6 ± 1	8 ± 1	9.0 ± 0.2
82 Pb	6 ± 3	4 ± 1	6 ± 1	6 ± 1	12 ± 1
83 Bi	3 ± 2	2 ± 1	2.9 ± 0.4	4.7 ± 0.6	11.1 ± 0.6
92 U				5 ± 1	10 ± 1
					12.0 ± 0.5
					10.6 ± 0.2
					15 ± 1
					18 ± 1

$4f_{5/2}$ $4f_{7/2}$

5.64 ± 0.06 7.3 ± 0.7

6.6 ± 0.3 8.0 ± 0.3

9.0 ± 0.2 9.8 ± 0.4

12 ± 1 12 ± 1

10 ± 1 12.0 ± 0.5

9.0 ± 0.7 10.6 ± 0.2

15 ± 1 18 ± 1

Ausser Na $1s_{1/2}$ - haben die intensivsten Linien $2p_{3/2}$, $3d_{5/2}$ und $4f_{7/2}$ einen eindeutigen Trend, wie man schon bei der Berechnung der photoelektrischen Wirkungsquerschnitte im Abschnitt 2.2.3. gesehen hatte. Die Streuung der Intensitäten beruht auf den unterschiedlichen Energieverlustmechanismen, wie Mehrfachanregung (sog. Shake-up), Mehrfachemission (Shake-off), Plasmonenanregung usw. Auch die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit verursacht Abweichungen (42). Dagegen ist nicht anzunehmen, dass die Streuung der Messergebnisse sehr gerätebedingt ist. Die Verstärkung der Zähl-elektronik bleibt linear (Abschnitt 2.5.), es sei denn, dass mit zu hoher Zählrate gemessen wird (vgl. Abschnitt 3.1.3.), die eine Verminderung in der Verstärkung des EVV verursachen würde. Um das zu prüfen, kann man die betreffende Photoelektronenlinie mit Analysatoreinstellung $E_a = 50$ eV und $E_a = 20$ eV messen und das Verhältnis der erhaltenen Intensitäten berechnen. Sollte es weniger sein als in Abb. 3.4. der Fall ist, muss man annehmen, dass die Verstärkung zu klein ist. Der Wert mit $E_a = 20$ eV wird dann für richtig gehalten und er wird mit Hilfe der Kurve in Abb. 3.4. auf den entsprechenden Wert mit $E_a = 50$ eV berechnet.

Um die Abhängigkeit der berechneten photoelektrischen Wirkungsquerschnitte und der gemessenen relativen Intensitäten zu prüfen, normiert man die beiden gegen eine Referenzlinie, die in diesem Fall wieder Ca $2p_{3/2}$ ist. Abb. 4.5. zeigt den Vergleich für die intensivsten Photoelektronenlinien zwischen der Theorie und dem Experiment. Die σ -Rechnungen der vorliegenden Arbeit sowie die von Scofield (17) sind nochmals hier aufgezeichnet. Abweichungen bei den betrachteten Linien sind nicht sehr gross. Leicht zu bemerken ist, dass die theoretischen Resul-

tate dieser Arbeit gegen Ende der drei ersten Bereiche kleinere Werte haben. Am Anfang des zweiten und dritten Bereichs liegen dagegen die Wirkungsquerschnitte von Scofield unterhalb der vorliegenden Ergebnisse. Wegen der Streuung der Messwerte kann man noch nichts Definitives über die Scofieldschen bzw. vorliegenden Rechnungen sagen. Die Übereinstimmung der beiden Theorien mit der MR II ist etwa gleich gut.

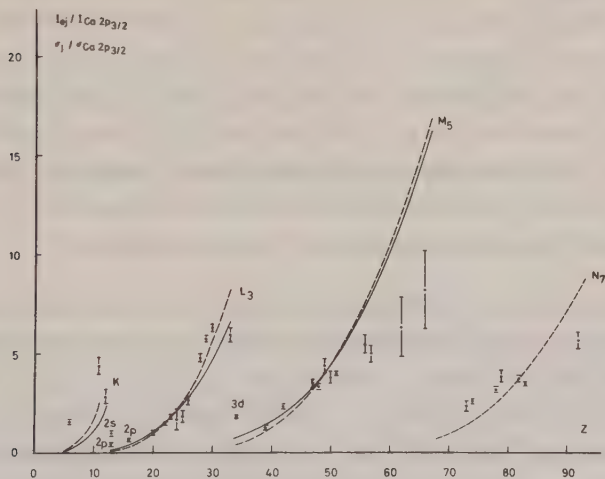


Abb. 4. 5. Die berechneten Wirkungsquerschnitte bezogen auf die relativen Intensitäten (alle normiert gegen $Ca\ 2p_{3/2}$)

Aus der Al-Probe wurde auch die $2s_{1/2}$ -Linie gemessen, weil sie die intensivste ist und das 2p-Dublett nicht aufzulösen war.

Aus dem gleichen Grund wurde für die S-Probe die Intensität der $2p_{3/2,1/2}$, sowie für Se die der $3d_{5/2,3/2}$ -Linie aufgezeichnet. Die abweichenden Ergebnisse bei den Elementen C und Na sind nur mit der Oberflächenbeschaffenheit zu erklären. Es mag auch sein, dass die reellen Proben ganz andere Absorptionseigenschaften (λ_e) haben, als vermutet wird. Die Resultate bei Sm, Dy und U beruhen wahrscheinlich auf der schnellen Oxidation der Proben während der Messung und somit auf verstärkter Absorption der Photoelektronen an der Oberfläche. Die grossen Fehler bei Sm und Dy kommen daher zustande, dass die Intensität rasch während der Messung abklingt. Es liegt nahe, dass man die Intensitäten als Funktion der Zeit bzw. der Intensität der Sauerstofflinie aufzeichnet und auf den Wert null der Abszisse extrapoliert. Weil die Extrapolation sich jedoch, wegen der fehlenden eindeutigen Korrelation, nicht für alle Elemente durchführen lässt, lohnt es sich nicht sie durchzuführen.

Ein Vergleich, den Abb. 4. 6. zwischen den Ergebnissen von Wagner, der MR I und MR II ermittelt, verstärkt die früher geäusserte Vermutung, dass der Standard ($Ca\ 2p_{3/2}$) bei der MR I zu klein gewesen war. Weiter sieht man, dass die Übereinstimmung der MR II mit Ergebnissen von Wagner insgesamt doch besser ist als die mit der früheren Messung (MR I). Die Kurven der MR II verlaufen im allgemeinen flacher als die der MR I, ausserdem zeigt MR II höhere Empfindlichkeit für die 4f-Elemente. Aus Abb. 4. 2., 4. 5. und 4. 7. sieht man, dass die berechneten Wirkungsquerschnitte sich besser auf die MR II als auf die MR I beziehen lassen. Teilweise liegt das auch daran, dass die Peakflächenbestimmung bei der MR II viel genauer war als bei der MR I. Zu den theoretischen

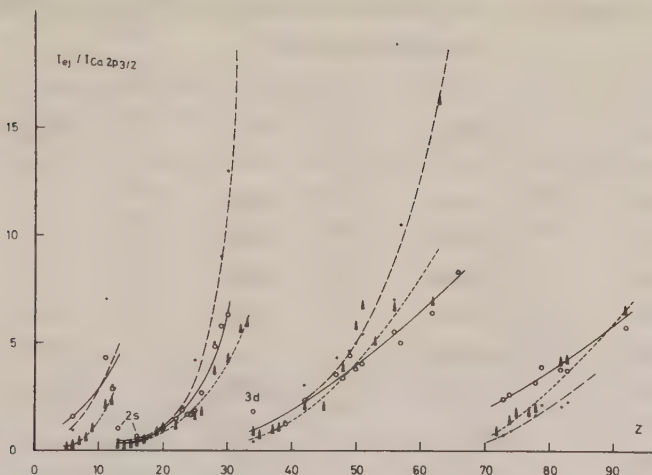


Abb. 4. 6. Vergleich zwischen den MR I (·—·), MR II (○—) und der Wagnerschen Messung (Δ—)

Betrachtungen der σ -Werte kann man feststellen, dass sie innerhalb der Messgenauigkeit ziemlich gut zutreffen.

Nach Gl. (2.1. a.) ist die gemessene Intensität I_{ej} nicht direkt vergleichbar mit dem betreffenden Wirkungsquerschnitt σ_j , sondern es gibt einen Proportionalitätsfaktor

$P = G_o f_b g(\theta, Z) \lambda_{ej}(E_k, Z)$. Während G_o ausser acht gelassen wird, da er als Geometriefaktor für alle Messungen gleich ist, werden zunächst f'_b , $\lambda_e(E_k, Z)$ und $g(\theta, Z)$ betrachtet. Die Dichte ρ wurde aus Gl. (2.1.) und (2.1. a.) gekürzt (vgl. Abschnitt 2.4.). Es ist zu bemerken, dass die benutzte Transmissionsfunktion f'_b in diesem Fall nicht die freie Weglänge enthalten darf. λ_e -Werte wurden der Anpassung im Abschnitt 2.4. entnommen und die Werte für $g(\theta, Z)$ stammen

Tabelle XII Proportionalitätskonstante $P/P_{Ca\ 2p3/2}$ für
Photoelektronenlinien

Z	$P/P_{Ca}^{1)}$	$P/P_{Ca}^{2)}$	$P/P_{Ca}^{3)}$
6	1.173	0.527	-
11	0.963	1.669	-
12	0.766	0.813	-
13	0.817	0.525	0.964
16	0.894	-	1.019
20	1.000	1.000	1.113
22	1.052	0.641	-
23	1.061	0.567	-
24	1.057	0.535	-
25	1.086	0.551	1.129
26	1.075	0.548	-
28	1.045	0.535	-
29	1.013	0.535	-
30	0.958	0.567	-
32	0.809	0.539	-
34	0.920	0.478	1.013
39	1.007	0.682	1.112
42	1.045	0.329	1.153
47	1.110	0.406	1.197
48	1.163	0.525	1.233
49	1.150	0.537	1.224
50	1.152	0.630	1.214
51	1.160	0.695	1.193
56	1.105	1.370	1.039
57	1.076	0.881	0.988

Tabelle XII Fortsetzung

62	0.942	-	-
66	0.710	-	-
73	1.009	0.410	1.122
74	1.013	0.366	1.139
78	1.034	0.340	1.149
79	1.045	0.348	1.138
82	1.073	0.446	1.180
83	1.073	0.510	1.177
92	1.160	-	1.168

- 1) Gelten für $1s_{1/2}$ -, $2p$ -, $3d$ - bzw. $4f$ -Linien
- 2) Für gleiche Linien wie oben, berechnet mit den
Pennschen Streulängen
- 3) Für $2s_{1/2}$ -, $3p_{3/2}$ - und $4d_{5/2}$ -Linien

von Reilman et. al. (25) (Abb. 2. 9.). Die Korrektur, die für die gemessenen Intensitäten vorzunehmen ist, ist im allgemeinen ziemlich klein. Die Proportionalitätsfaktoren P , normiert auf $P_{Ca\ 2p_{3/2}}$ zum Beziehen der gemessenen Intensitäten auf die berechneten σ -Werte, sind in Tabelle XII dargestellt. Die Spalte 2 stellt die Faktoren P für $1s_{1/2}^-$, $2p_{3/2}^-$, $3d_{5/2}^-$ bzw. $4f_{7/2}^-$ -Linien dar, in der Spalte 3 sind die gleichen Grössen auf Grund der Pennschen Streulängen berechnet. Die Spalte 4 zeigt die Faktoren für die gemessenen $2s_{1/2}^-$, $3p_{3/2}^-$ bzw. $4d_{5/2}^-$ -Linien. Die Werte P/P_{Ca} in der zweiten Spalte gelten ebenfalls ziemlich genau für $2p_{1/2}$, $3d_{3/2}$ bzw. $4f_{5/2}$, weil dann λ_e und f'_b sich in gegenseitiger Richtung in P/P_{Ca} ändern und somit sich im Endeffekt etwa ausgleichen. Nach dem Vergleich der Spalten 2 und 3, und auf Grund der Abb. 4. 5. wird es offenbar, dass die Werte für P/P_{Ca} aus der dritten Spalte nicht die Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem Experiment verbessern können.

Die endgültigen, gegen $Ca\ 2p_{3/2}$ normierten und nach P/P_{Ca} korrigierten Messergebnisse sind in Abb. 4. 7. aufgezeichnet. Ein Vergleich zwischen den Abb. 4. 5. und 4. 7. zeigt, dass die Übereinstimmung besser wird, insbesondere bei Na, Ge, Sm und Dy. Dagegen werden die Unterschiede bei Ba, La und U etwas grösser. Die Ergebnisse von Scofield passen ein wenig besser zu den gemessenen $1s_{1/2}^-$, $2s_{1/2}^-$, $2p_{1/2}^-$ und $2p_{3/2}$ -Linien als die vorliegenden Rechnungen, wie aus Abb. 4. 7. geschlossen werden kann. Im Vergleich zu Scofield passen die berechneten Werte für 3d-Niveaus besser zum Experiment, während bei $3p_{3/2}$ und $4d_{5/2}$ die Übereinstimmung schon deutlich schlechter wird. Bei $3p_{3/2}$ kehrt sich der Trend der Intensitäten gegenüber der Theorie ganz überraschend um (Abb. 4. 7. c.)

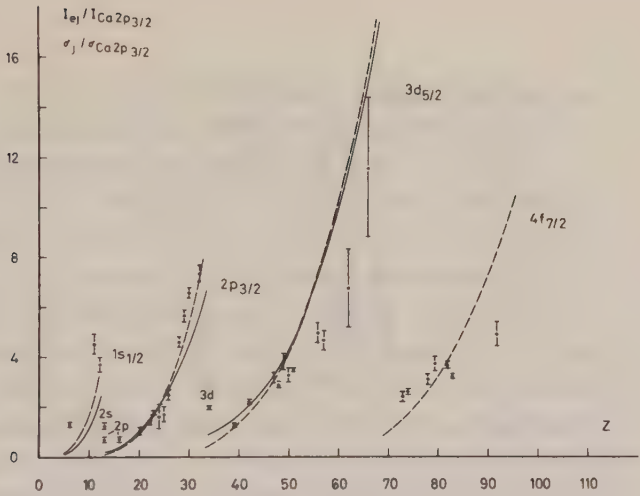


Abb. 4. 7. a. Wirkungsquerschnitte von Scofield (---) bzw. der vorliegenden Arbeit (—) bezogen auf die relativen Intensitäten der $1s_{1/2}^-$, $2p_{3/2}^-$, $3d_{5/2}^-$, $4f_{7/2}^-$ -Linien

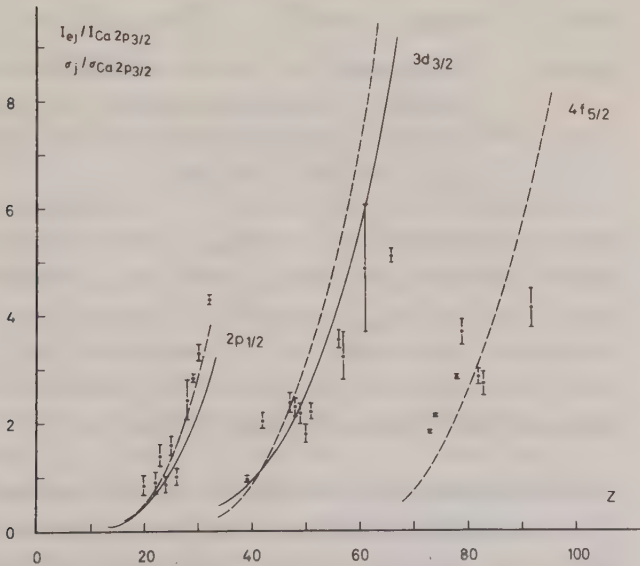


Abb. 4. 7. b. Abhängigkeit der relativen Intensitäten von den Wirkungsquerschnitten. Scofield (---), diese Arbeit (—)

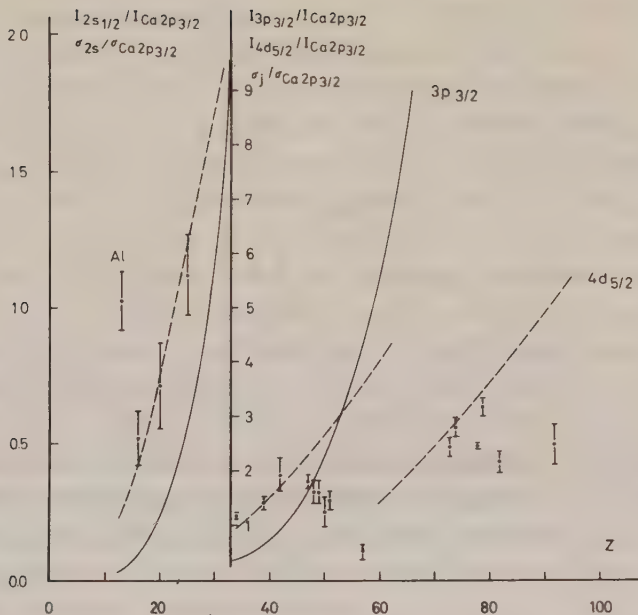


Abb. 4. 7. c. Abhängigkeit der relativen Intensitäten von den berechneten Wirkungsquerschnitten von Scofield (----) bzw. der vorliegenden Arbeit (—) bei $2s_{1/2}$ -, $3p_{3/2}$ - und $4d_{5/2}$ -Schalen

Beinahe gleich ist es mit den $4d_{5/2}$ -Linien. Unerklärbar ist auch die Abweichung in Al $2s_{1/2}$ (Abb. 4. 7. c.), die als intensivste Linie mit AlK $_{\alpha}$ -Anregung gilt. Al $2p_{1/2, 3/2}$ liegt verständlicherweise höher als der theoretische Wert. Das rührt aber daher, dass das Dublett nicht aufgelöst ist und die Intensität deshalb beinahe doppelt so gross ist.

Als Schlussfolgerung zu den unternommenen Korrekturen nach f'_b , λ_e und $g(\theta, Z)$ kann festgestellt werden, dass die Kombination aller drei Faktoren eine Verbesserung der Messergebnisse

darstellt. Diese Arbeit bestätigt somit die Berechnungen des Asymmetriefaktors für Photoemission von Reilman et. al. (25), sowie die Bestimmung der Faktoren f'_b (30) und λ_e (Abschnitt 2.4.). Es sei noch zu den berechneten Wirkungsquerschnitten festgestellt, dass die auf Grund der Tabelle von McMaster et. al. berechneten Verzweigungsverhältnisse nicht so gut die Photoabsorption an verschiedenen Unterschalen berücksichtigen lassen, wie die Rechnung Scofield's. Es ist verständlich, dass die Sprungverhältnisse für Schalen mit kleinerer Drehimpulsquantenzahl nicht so genau ermittelt werden können, wie für Niveaus mit höherer Quantenzahl (z.B. J_{M1} gegenüber J_{M5}). Die berechneten Wirkungsquerschnitte können als Basis für die Verhältnisbestimmungen der Elemente mittels der 1s-, 2p-, 3d- und 4f-Linien benutzt werden.

4.2. Intensitätsverhältnisse der Photoelektronenlinien bei gegebener Ordnungszahl

Die relativen Intensitäten innerhalb eines Elements können gebraucht werden, wenn es bei der intensivsten Linie eine störende Überlappung gibt. Die internen Intensitätsverhältnisse haben wahrscheinlich nicht sehr grosse Bedeutung in der Spurenanalyse. Sie können aber z.B. bei Untersuchung binärer Legierungen verwendet werden.

Tabelle XIII stellt einige relative Intensitäten der gemessenen Proben dar. Vor der Rechnung der internen Verhältnisse sind die Messwerte aus Tabelle XI erst nach f'_b , λ_e und $g(\theta, Z)$ korrigiert worden. Danach wurden die relativen Intensitäten gegen die intensivste Linie berechnet. Die Eintragungen in

Tabelle XIII Relative Intensitäten (%) bei gegebener Ordnungszahl

Z	$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$
6	100 (100/100)			
11	100 (100/100)			
12	100 (100/100)			
13		100 (16/100)		
16		73 (17/84)		73 (100/74) (2p)
20		71 (26/76)		100 (100/100) (2p)
22		(27/62)	84 (47/50)	100 (100/100)
23		(27/55)	63 (49/51)	100 (100/100)
24		(27/51)	79 (48/52)	100 (100/100)
25		(27/45)	54 (49/52)	100 (100/100)
26		(28/42)	66 (49/52)	100 (100/100)
28		(28/35)	41 (51/51)	100 (100/100)
29		(28/32)	53 (51/51)	100 (100/100)
30		(28/30)	49 (50/52)	100 (100/100)
32		(28/26)	50 (52/50)	100 (100/100)
			59 (51/52)	100 (100/100)

Tabelle XIII Fortsetzung

	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$
34	13 (6/53)	59 (28/100)	100 (100/78) (3d)	100 (100/75)
39	44 (13/52)	73 (37/100)	48 (53/52)	100 (100/93)
42	47 (14/54)	87 (50/100)	92 (62/65)	100 (100/100)
47	35 (17/38)	57 (51/76)	75 (60/69)	100 (100/100)
48	31 (18/36)	57 (52/71)	81 (60/68)	100 (100/100)
49	23 (18/33)	42 (53/67)	57 (61/69)	100 (100/100)
50	20 (19/23)	38 (19/31)	55 (53/64)	100 (100/100)
51	20 (19/30)	42 (54/60)	65 (60/70)	100 (100/100)
56			72 (59/69)	100 (100/100)
57		11 (57/43)	69 (60/70)	100 (100/100)
62			72 (61/69)	100 (100/100)
66			44 (61/69)	100 (100/100)
	$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$
73	81 (- /67)	100 (- /100)	75 (- /40)	98 (- /51)
74	58 (- /67)	100 (- /100)	76 (- /44)	92 (- /56)
78	61 (- /66)	79 (- /100)	92 (- /58)	100 (- /74)
79	53 (- /67)	78 (- /100)	98 (- /62)	100 (- /79)
82	43 (- /67)	75 (- /100)	83 (- /73)	100 (- /94)
83	41 (- /65)	67 (- /99)	85 (- /78)	100 (- /100)
92	26 (- /41)	43 (- /62)	84 (- /78)	100 (- /100)

Klammern nach den experimentellen Intensitäten in Tabelle XIII bedeuten die theoretischen relativen Intensitäten nach der vorliegenden bzw. der Scofield'schen σ -Rechnung. Im ersten Bereich stimmen natürlich alle drei Eintragungen überein. Der zweite Bereich ($Z = 13 - 33$) hat immer noch keine sehr grossen Abweichungen. Insbesondere gegen das Ende des Bereichs stimmen alle angegebenen relativen Intensitäten gut überein. Es gelingt Scofield besser die experimentelle Situation bei Al und S theoretisch zu beschreiben. Im dritten Bereich ($Z = 34 - 68$) sagt die vorliegende Theorie die Intensitätsverhältnisse bei 3d-Linien gut voraus, in inneren Niveaus passen die beiden Theorien schon schlechter zu den experimentellen Verhältnissen. Im vierten Bereich ($Z = 69 - 92$) ist nur die Theorie von Scofield vorhanden. In den vier betrachteten Niveaus gibt sie für $4d_{3/2}$ - und $4d_{5/2}$ -Linien zu hohe Werte. Dagegen sind die theoretischen Werte für $4f_{5/2}$ und $4f_{7/2}$ bis $Z = 83$ zu klein.

Die unstimmigen Resultate aus Messung und Theorie haben dort, wo die experimentellen Intensitäten bei inneren Niveaus zu gross sind, ihre Ursache offenbar in der Integration der Peakfläche. Es ist nämlich oft sehr schwierig zu unterscheiden, wo der Hauptpeak endet und der Energieverlustpeak anfängt. So hat man nicht nur den Hauptpeak, sondern wenigstens einen Teil vom Energieverlustpeak mitgezählt.

Im allgemeinen kann man zum Schluss der Intensitätsbestimmungen feststellen, dass die Theorie bei den intensivsten Linien gut zum Experiment passt, und dass die Übereinstimmung bei den inneren Niveaus noch vertretbar ist. Hier erlauben die σ -Rechnungen jedoch nicht die Intensitätsverhältnisse der Elektronenlinien im gegebenen Element gut genug zu errechnen. Es ist

ratsam zu diesem Zweck die gemessenen relativen Intensitäten für massgebend zu halten.

4.3. Auswertung der λ_{exp} -Messungen

Gl. (3.18. a.) und (3.19. a.) passen nicht direkt zur Auswertung der reellen Absorptions- bzw. Sättigungskurven, da noch zusätzlich Adsorption des Restgases und eine inhomogene Bildung der Absorberschicht an der Probe erfolgen (43). Die beiden genannten Effekte werden in der folgenden Behandlung berücksichtigt. Gl. (3.18.) kann weiter in Form

$$I = I_0 \exp(-l/g \cdot \sin \phi_2) \left\{ \exp[-(d/\lambda_{\text{exp}} \cdot \sin \phi_2 + l'/g \cdot \sin \phi_2)] \cdot \mathfrak{J} + (1 - \mathfrak{J}) \right\} \quad (4.1.)$$

geschrieben werden. In Gl. (4.1.) bedeuten:

- l = Schichtdicke des adsorbierten Gases an der Unterlage
- g = freie Weglänge in der Gasschicht
- l' = Schichtdicke des Gases am Absorber
- $\mathfrak{J}$ = Bedeckungsgrad der Unterlage

Es wurde dabei angenommen, dass die freien Weglängen in den Gasschichten an der Unterlage bzw. am Absorber gleich sind, d. h. die Zusammensetzung der adsorbierten Schichten sei identisch. Leider sind die Werte für l , l' , $\mathfrak{J}$ und g nicht direkt ermittelbar.

Abb. 4.8. zeigt reelle Absorptionskurven schematisch. Die Abweichung der Kurve aus dem Idealfall ist Folge aus der Gasadsorption und der inhomogenen Schichtbildung.

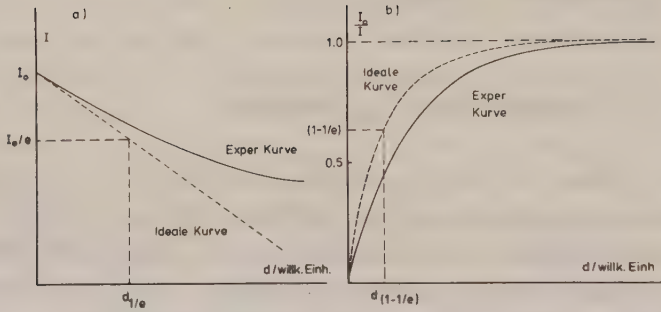


Abb. 4.8. Schematische Darstellung von Messkurven in Absorptions- bzw. Sättigungsmethode

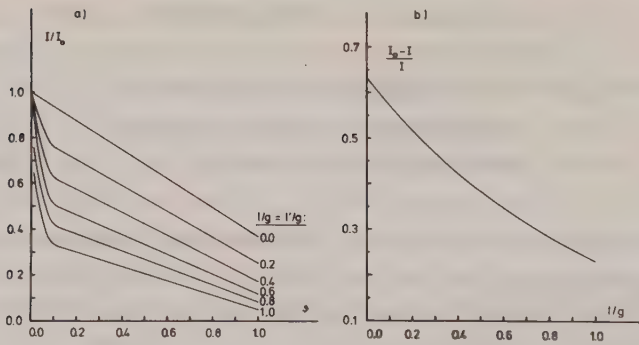


Abb. 4.9. Korrekturen bezüglich der Restgasadsorption und der inhomogenen Schichtbildung in den beiden Messmethoden

Abb. 4.9. gibt wieder, wo an der Ordinate anstatt der Stelle $I = I_0/e$ der idealen Kurve der betreffende Wert für λ_{exp} abzulesen ist. Voraussetzung ist allerdings, dass $\mathfrak{J}$, l , l' und g bekannt sind. Aus den Kurven in Abb. 4.9. a. wird klar, dass für $\mathfrak{J} = 1$ und $l/g = l'/g = 0$ man den Wert für die freie Weglänge bei $I \sim 0.37 \cdot I_0$ ablesen soll. Wenn aber $\mathfrak{J} = 0.5$ und $l/g = 0.3$ betragen, soll λ_{exp} bei $I = 0.47 \cdot I_0$ aus der Absorptionskurve ermittelt werden. Die bisherigen Betrachtungen haben angenommen, dass $\mathfrak{J}$ während der Messung einen konstanten Wert hat.

Für die Sättigungsmessung gilt

$$I = I_0 \left\{ 1 - \exp \left[- (l/g \cdot \sin \phi_2 + d_{\text{av}} / \lambda_{\text{exp}} \cdot \sin \phi_2) \right] \right\} \quad (4.2.)$$

wobei vorausgesetzt wird, dass die Inselfschicht der durchschnittlichen Dicke d_{av} Photoelektronen gleich stark absorbiert, wie eine kontinuierliche Schicht mit der gleichen Dicke. Die Korrekturkurve für das Ablesen der Halbwertsdicke $d_{(1-1/e)}$ in der Sättigungsmethode ist in Abb. 4.9. b. wiedergegeben. In der Praxis kann die Kurve erfolgreich benutzt werden, wenn die Streulänge g sowie die Dicke l der Gasschicht bekannt sind.

Abb. 4.10. ist unter der Annahme konstruiert worden, dass die Anzahl der Kondensationskeime $2.2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ist (44) und die Form der kondensierten Inselchen ein Kugelsegment. Als Parameter ist der Benetzungswinkel φ aufgetragen, der den Segment-schnitt der Insel bestimmt. Die Abhängigkeit des Bedeckungs-grades von der durchschnittlichen Dicke kann mit der Formel $\mathfrak{J}(d) = \text{const} \cdot d_{\text{av}}^{2/3}$ beschrieben werden. Aus den Kurven kann

man den Wert für eine Variable ablesen, wenn die zwei anderen bekannt sind. Wenn die Inselchen eine Kugelform haben, d. h. $\varphi = 180^\circ$, und $\mathfrak{J}(d) = 0.5$, ist $d_{av} = 555 \text{ \AA}$. Die entsprechende Dicke für $\varphi = 90^\circ$ und $\mathfrak{J}(d) = 0.5$ ist $d_{av} = 272 \text{ \AA}$. Wenn $\varphi = 0^\circ$, ist $\mathfrak{J} = 0.79$ in einer Schicht von einer Atomlage. $\mathfrak{J}(d)$ geht zum Wert 1, wenn die Schicht sich regelmässig entwickelt und zwei Atomlagen dick wird. Bei allen vorgenannten Beispielen ist auch die Annahme gemacht worden, dass die Bedeckungsschicht die dichteste Packung auf der Unterlage bildet. Die vorgestellten Abb. 4. 8., 4. 9. und 4. 10. sollen zeigen, um was für ein kompliziertes Problem es sich bei der Streulängenmessung handelt.

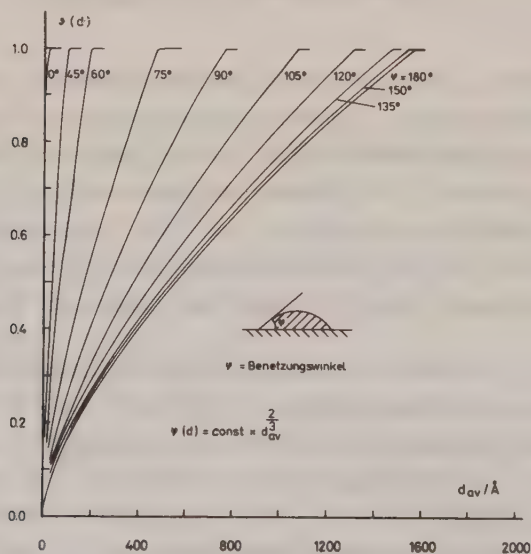


Abb. 4. 10. Hypothetische Darstellung des Bedeckungsgrades als Funktion der durchschnittlichen Dicke d_{av} . Parameter ist der Benetzungswinkel φ .

Jedoch ist die Ermittlung der Halbwertsdicke $d_{1/e} = \lambda_{\text{exp}}$ aus den Messergebnissen wenigstens näherungsweise möglich.

Dazu wird Gl. (4. 1.) anders formuliert. Mit Hilfe der Massenabsorptionskoeffizienten (μ_{g1} , μ_{g2} , μ_a für die beiden Gas-schichten bzw. den Absorber) gilt

$$I/I_o = \exp[-(r_1 \mu_{g1} + r_2 \mu_{g2} + r_3 \mu_a)(m/F)_{av} / \sin \phi_2] \quad (4.3.)$$

wobei r_1 , r_2 und r_3 die Anteile des Gases 1 und 2 bzw. des Absorbers von der gemessenen Massenbelegung $(m/F)_{av}$ angeben. Es gilt dann natürlich $r_1 + r_2 + r_3 = 1$. Zur Vereinfachung des Problems wurde der Bedeckungsgrad Φ weggelassen. Durch Logarithmieren der beiden Seiten der Gl. (4. 2.) können die Komponenten bei der Absorption von Photoelektronen erkennbar gemacht werden.

Für die Sättigungsmethode gilt analog zur Gl. (3. 19.)

$$(I_o - I)/I_o = \exp[-(r_1 \mu_{g1} + r_3 \mu_a)(m/F)_{av} / \sin \phi_2] \quad (4.4.)$$

wobei natürlich auf das Gas am Substrat verzichtet werden könnte. Zwei typische Beispiele von der Zerlegung der Absorptions- bzw. Sättigungskurve sind in Abb. 4. 11. dargestellt. Auf gleiche Weise wurden die Ergebnisse in den Tabellen XIV und XV ermittelt. Die "Massenabsorptionskoeffizienten" $r_i \mu_i$ aus den drei Teilen der Kurve ergeben sich aus der Neigung der Ausgleichsgerade, die durch die betreffenden Punkte gelegt wurde. Weil $r_i \leq 1$ immer zutrifft, sind die aus μ_a berechneten λ_{exp} -Werte ein wenig zu gross, wenn mehrere Komponenten

an der Absorption teilnehmen. Der grösste ermittelte Massenabsorptionskoeffizient wird immer dem Absorber zugeordnet. An der unteren Kurve in Abb. 4.11. ist der Bereich in der Sättigungsmethode notiert, wo die Inselchen dicker als $\sim 4 \cdot \lambda_e$ wurden. Am Ende des Bereichs geschieht die Koaleszenz der Schicht und dabei wächst die gemessene Fläche und dadurch auch die Intensität der Photoelektronen aus dem Absorber.

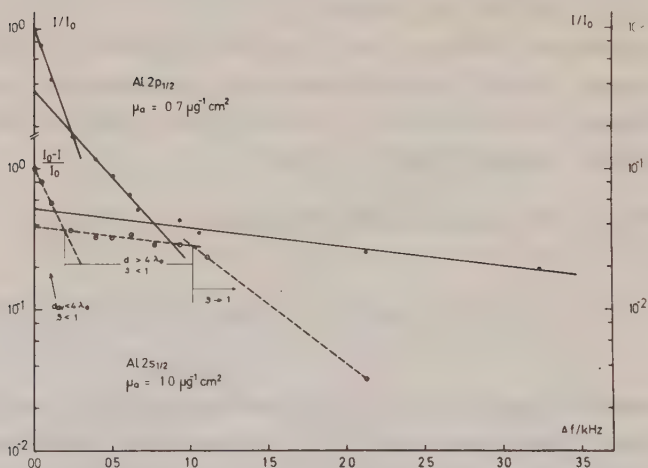


Abb. 4.11. Zwei Beispiele von der Zerlegung der absorbierenden Komponenten in Absorptions- (· —) bzw. Sättigungsmethode (○ ---)

4.3.1. Besprechung der gemessenen λ_{exp} -Werte

Die Bestimmung der Streulängen λ_{exp} für Photoelektronen in der vorliegenden Arbeit wurde zum Vergleich mit den bisherigen experimentellen Ergebnissen (23) durchgeführt.

Die mit der Absorptionsmethode ermittelten λ_{exp} -Werte sind in Tabelle XIV wiedergegeben. Es wurde die Schwächung der Au $4f_{7/2}$ -Linie als Funktion der Absorberdicke gemessen. Diese Ergebnisse können somit zur Ermittlung der Absorberabhängigkeit der Streulänge dienen. Abb. 4.12. zeigt, dass es schon Korrelation (Korr.-koeffizient $r = 0.702$) gibt, obgleich sich die Streuung der Ergebnisse sofort bemerkbar macht.

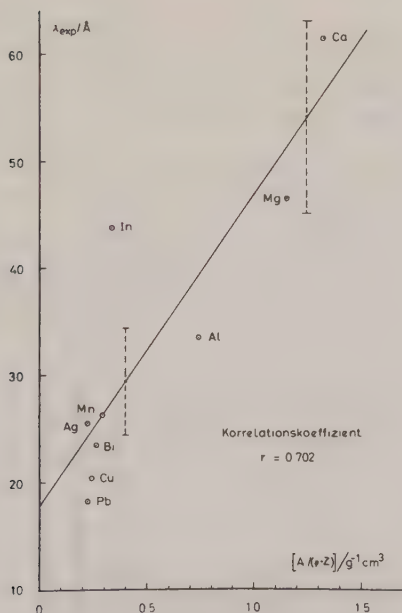


Abb. 4.12. Ermittlung der Absorberabhängigkeit der unelastischen Streulänge λ_{exp}

Tabelle XIV Bestimmung der Streulängen λ_{exp} mit der Absorptionsmethode

Absorber	Linie	E_k/eV	$q/\text{g cm}^{-3}$	$A/(\rho \cdot Z)$	$r_3 \mu_a$	$r_1 \mu_1$	$r_2 \mu_2$	$\lambda_{\text{exp}}/\text{\AA}$
Mg	Au $4f_{7/2}$	1403	1.74	1.15	1.75	0.61	-	46.4
Al	"	"	2.7	0.74	1.56	0.51	0.07	33.5
Ca	"	"	1.55	1.32	1.49	0.50	0.03	61.4
Mn	"	"	7.2	0.29	0.75	0.35	0.23	26.3
Cu	"	"	8.92	0.24	0.78	0.20	0.10	20.4
Se	"	"	4.5	0.48	1.47	0.66	0.04	21.5
Ag	"	"	10.5	0.22	0.53	0.33	0.09	25.5
In	"	"	7.3	0.33	0.44	0.24	0.13	43.8
Sn	"	"	7.75	0.31	1.06	0.22	0.02	17.3
Pb	"	"	11.3	0.22	0.69	0.18	0.03	18.2
Bi	"	"	9.8	0.26	0.62	0.09	-	23.5

1) Einheit $\text{g}^{-1} \text{cm}^3$

2) Einheit $\mu\text{g}^{-1} \text{cm}^2$

Tabelle XV Ermittlung der λ_{exp} -Werte mittels der Sättigungsmethode

Absorber	Linie	E_k/eV	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$r_3 \mu_a$ 1)	$\lambda_{\text{exp}}/\text{\AA}$	$A/(\rho \cdot Z)^2$	$\lambda_{\text{exp}}/\lambda_{\text{exp}}(\frac{A}{\rho \cdot Z})$
Mg	$1s_{1/2}$	182	1.74	5.20	15.6	1.15	0.30
Al	$2s_{1/2}$	1360	2.7	1.00	52.2	0.74	1.32
Ca	$2p_{3/2}$	1140	1.55	1.95	46.7	1.32	0.83
Mn	"	846	7.2	0.85	23.1	0.29	0.88
Cu	"	556	8.92	1.03	15.4	0.24	0.61
Se	$3d_{5/2,3/2}$	1430	4.5	1.75	18.0	0.48	0.56
Ag	$3d_{5/2}$	1120	10.5	1.04	13.0	0.22	0.53
In	"	1044	7.3	0.91	21.3	0.33	0.78
Sn	"	1002	7.75	0.85	21.5	0.31	0.80
Au	$4f_{7/2}$	1403	19.32	0.23	31.9	0.13	1.46
Pb	"	1349	11.3	1.15	10.9	0.22	0.45
Bi	"	1329	9.8	0.55	26.1	0.26	1.03

1) Einheit $\mu\text{g}^{-1} \text{cm}^2$

2) Einheit $\text{g}^{-1} \text{cm}^3$

Allerdings sind die Messwerte Einzelmessungen und vertreten deshalb keine gute Statistik. Im Vergleich zu früheren Messungen der Streulänge (23) sind die eben dargestellten Ergebnisse durchschnittlich grösser. Aus den Werten in Tabelle XIV folgt $\lambda_{\text{exp}}(1403 \text{ eV}) = (31 \pm 14) \text{ \AA}$. Die λ_e -Anpassung im Abschnitt 2.4. ergibt $\lambda_e(1403 \text{ eV}) = 19.3 \text{ \AA}$. Das liegt daran, dass anstatt μ_a der Wert $r_3 \cdot \mu_a$ bestimmt wurde. Es gilt immer $r_3 \leq 1$. Wenn vermutet werden kann, dass der Anteil r_3 des Absorbers von der gemessenen Massenbelegung $(m/F)_{\text{av}}$ 70 - 80 % beträgt, sind die ermittelten Streulängen entsprechend 25 - 43 % zu gross. Die Gerade in Abb. 4.12. wurde mit Ausgleichsrechnung bestimmt. Sie kann mit der Formel $\lambda_{\text{exp}}(A/\varphi \cdot Z) = (18 \pm 4) + (29 \pm 6)(A/\varphi \cdot Z)$ definiert werden. Die gestrichelten Fehlerbalken in Abb. 4.12. sind auf Grund der Ausgleichsrechnung bestimmt worden und sie stellen den nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechneten mittleren Fehler an den betreffenden Punkten dar. Die Korrelation der Messergebnisse ermuntert zu weiteren Versuchen um die Absorberabhängigkeit mit besserer Statistik zu bestimmen. Das lag aber nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit.

Tabelle XV gibt die Ergebnisse der Sättigungsmethode für Streulängenbestimmung wieder. Hier handelt es sich um Streulängen in verschiedenen Materialien bei unterschiedlicher kinetischer Energie. Die nach den beiden Methoden bestimmten Streulängen sind nicht direkt vergleichbar, da einmal die Absorber, zum anderen die kinetischen Energien unterschiedlich waren. Aus den beiden Serien ist aber erkennbar, dass die Ergebnisse sich auch untereinander bestätigen.

Die λ_{exp} -Werte für Al, Se, Au, Pb und Bi aus dem Sättigungsversuch können etwa mit den entsprechenden Ergebnissen aus

der Absorptionsmethode (Tabelle XIV) verglichen werden, weil die kinetische Energie der gemessenen Linie ungefähr gleich war. Die Sättigungsmethode ergibt für λ_{exp} etwas grössere Werte als die Absorptionsmessung. Das spricht dafür, dass die in Tabelle XIV ermittelten $r_3 \mu_a$ -Werte nicht oder nur wenig kleiner sind als die wahren Massenabsorptionskoeffizienten μ_a . Dann wären die Streulängen in der gleichen Tabelle natürlich nicht zu gross im Vergleich zu den wirklichen Werten. Folgerichtig sollte die Sättigungsmessung kleinere Werte dort ergeben, wo der Absorber gleich, aber die kinetische Energie niedriger ist. Diese letzte Bedingung trifft bei allen anderen ausser bei Se- und Au-Absorbern zu. Jedoch sind nur die Werte für Ca, Ag und In kleiner bei der Sättigungsmessung. Es ist denkbar, dass die inhomogene Kondensation einen anderen Einfluss auf das Endergebnis in der Sättigungs- als in der Absorptionsmethode hat.

Es ist im Prinzip möglich, die Energieabhängigkeit der Streulänge aus der Sättigungsmessung mit Hilfe der vorangegangenen Absorptionsmessung zu ermitteln. Um die unterschiedlichen Absorber zu berücksichtigen, werden die λ_{exp} -Werte aus dem letzteren Versuch durch die entsprechenden Ergebnisse aus der Anpassung in Abb. 4.12. dividiert. Dadurch wird der Beiwert C_{E_k} der Energieabhängigkeit für Streulängen erhalten.

Die errechneten $\lambda_{\text{exp}}(\text{Sätt})/\lambda_{\text{exp}}(A/\varphi \cdot Z)$ -Werte als Funktion der kinetischen Energie sind in Abb. 4.13. wiedergegeben. Der Trend lässt sich als steigend mit der Energie interpretieren. Wenn man die Verteilung der Messwerte (Korrelation $r = 0,801$) mit einer doppellogarithmischen Ausgleichsgeraden annähert, bekommt man $\ln C_{E_k} = a + b \ln E_k$ oder anders geschrieben

$C_{Ek} = \alpha E_k^b$, wobei $\alpha = \exp(a) = (2,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-2}$ und $b = 0,48 \pm 0,18$ sind.

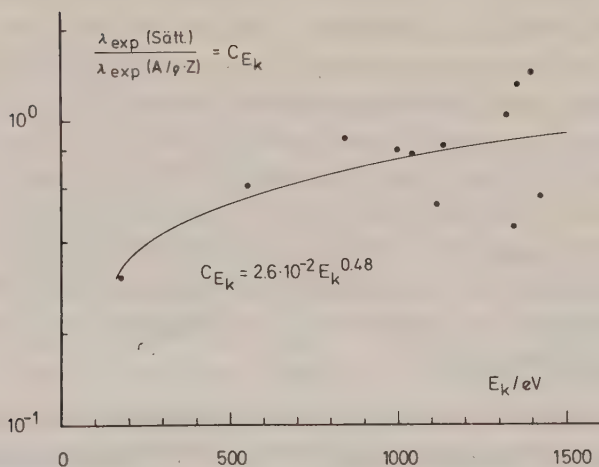


Abb. 4.13. Energieabhängigkeit der Streulänge λ_{exp}

Die vorliegenden Versuche zur Ermittlung der Streulänge haben ein wenig grössere Werte ergeben als die Daten von Brundle (23). Dabei wurde aber auch festgestellt, dass es bei der Streulängenbestimmung kaum Präzisionsmessungen geben kann. Das liegt an den sehr komplexen Adsorptions- und Kondensationserscheinungen an der Oberfläche. Die Beherrschung der Oberflächeneffekte erfordert eine komplizierte Versuchsanordnung, bei der die Temperatur am Substrat so wie am Verdampfer genau zu regeln sein müssen. Wichtig für die homogene Kondensation ist die Aufdampftrate und die Beschaffenheit der

Substratoberfläche. Die durchgeführte Messung hat trotzdem wichtige Kenntnisse über die Probleme erbracht, die den weiteren Untersuchungen der Streulängen zugute kommen werden. Ausserdem scheint es im Prinzip möglich zu sein, mit der benutzten Methode die heterogene Kondensation und die Koaleszenzdicke beim Aufdampfen zu untersuchen. Das Messsystem könnte u. U. Hinweise auf den Benetzungswinkel und den Bedeckungsgrad θ liefern.

4. 4. Möglichkeiten der Anwendung der quantitativen XPS

Bei Untersuchungen von Oberflächen, wozu XPS besonders gut geeignet ist, stellt sich im allgemeinen die Frage nach Art und Menge der vorhandenen Elemente, sowie nach ihrer örtlichen Verteilung. Im Prinzip kann XPS die ersten beiden Fragen beantworten. Im Gegensatz zu den mikroanalytischen Methoden (SAM, SSIMS, EPM usw.) (47) kann die Photoelektronenspektroskopie nicht die einzelnen Elemente lokalisieren, es sei denn, dass es um deren Tiefenverteilung geht (48). Insbesondere kann XPS Hinweise auf die Dicke von Oxidschichten geben, zusätzlich können oft auch die Bindungszustände der Oberflächenatome geklärt werden. Die Tiefeninformation ergibt sich aus einer Winkelabhängigkeitsmessung (49). Die Wertigkeit wird auf Grund der chemischen Verschiebung ermittelt. Die Methode kann keine Isotope unterscheiden und sie ermöglicht auch keine Aussagen über die Grösse und Verteilung von Kristallen sowie deren Baufehler. Es ist die Methode der Wahl für den zerstörungsfreien, qualitativen und quantitativen Nachweis von Elementen an Oberflächen. Die Untersuchung der Zustandsdichte von Elektronen im Valenz- bzw. Leitfähigkeitsband ist mit

XPS bedingt möglich.

Durch die charakteristischen Eigenschaften der Methode ergibt sich bei der quantitativen Analyse eine obere und untere Bestimmungsgrenze. Die erste ist durch die Streulänge der Elektronen definiert, die zweite durch die Zählstatistik. Obgleich die Methode im Prinzip zur Multielementanalyse geeignet ist, können in der Praxis Signale von Spurenelementen im Untergrund verschwinden. Unter ungünstigen Bedingungen ($I_{ej} < 3\sqrt{N_B}$) kann sich dabei die untere Bestimmungsgrenze der oberen nähern, was quantitative Aussagen sogar ganz unmöglich macht.

4. 4. 1. Abschätzung der Nachweisempfindlichkeit der XPS

Die Empfindlichkeit der Methode zum Elementnachweis wurde mit einer radiochemischen Indikatormethode untersucht (40). Dabei wurde Zn auf eine Cu-Scheibe von $6 \times 2 \times 0.1$ mm Grösse aus einem Elektrolyten gefällt, in dem 12.8 mg Zn/50 ml und 0.13 mg Zn-65 (Gesamtaktivität des Elektrolyten ~ 0.25 mCi, $t_{1/2} = 244$ d) gelöst waren. Nach der Durchführung der ersten Eichung wurde festgestellt, dass die Streuung der Messergebnisse zu gross war. Das lag daran, dass trotz Spülung der Probe mit destilliertem Wasser und Trocknen mit Heissluft Reste aus dem Elektrolyten an der Oberfläche blieben. Es musste deshalb versucht werden die Reproduzierbarkeit der Photoelektronenintensität mit Ionenzerstäubung zu verbessern. Beim Sputtering kommt es darauf an, dass die zu analysierende Substanz nicht von der Oberfläche abgeätzt bzw. darin zersetzt wird. Die Sputterbedingungen wurden nach Abb. 4.14. optimiert. Dabei wurden aus drei Zn-Proben die Photoelektronenintensi-

täten als Funktion der Anzahl der Zerstäubungsvorgänge bei gegebenen Bedingungen gemessen. Der Versuch 3 ergab die günstigste Bedingung zur Reinigung der Zn-Proben (Tabelle XVI).

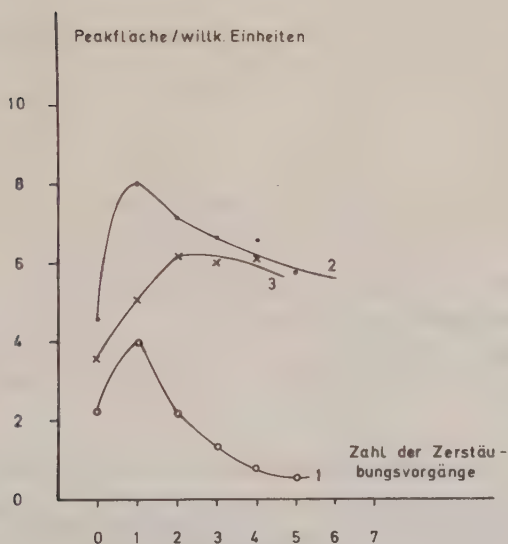


Abb. 4. 14.
Optimierung der Sputterbedingungen zur Reinigung der Zn-Proben. Die jeweiligen Versuchsbedingungen sind in Tabelle XVI angegeben.

Bei der zweiten Eichung wurden 2-4 Ionenzerstäubungen mit den vorgenannten Einstellungen (Versuch 3) durchgeführt, so dass das Maximum für die Photoelektronenintensität ($\text{Zn } 2p_{3/2}$) erreicht wurde. Nach der Messung wurde die Probe in Königswasser gelöst und die Zn-Menge radiometrisch mit Hilfe der 1,115 MeV γ -Linie des Indikatorelements Zn-65 bestimmt. Die Eichkurve ist in Abb. 4. 15. aufgetragen. Die kleinste nachweisbare Zn-Menge ergibt sich unter den Annahmen, dass die Kurve im Bereich von $(m/F)_{\text{Zn}} = 0 \sim 2 \mu\text{g cm}^{-2}$ linear durch den

Tabelle XVI Sputterversuche mit elektrolysierten Zn-Proben

Versuch	E_{Ar}/keV	$i_{Ar}/\mu\text{A}$	V_F/kV	Z/min
1	8	20	6	1.0
2	8	20	6	0.5
3	8	10	0	0.5

E_{Ar} = Energie

i_{Ar} = Ionenstrom

V_F = Fokussierspannung der Ar-Ionen

Z = Sputterzeit

Tabelle XVII Koeffizienten der I_{ej} -Anpassungen der MR II
in Abb. 4.4, ($I_{ej} = \sum_{k=0}^2 i_k Z^k$)

Linie	i_0	i_1	i_2
$1s_{1/2}$	$-0.1091 \cdot 10^4$	$0.8073 \cdot 10^3$	-
$2p_{3/2}$	$0.1667 \cdot 10^5$	$-0.1965 \cdot 10^4$	$0.6256 \cdot 10^2$
$3d_{5/2}$	$0.1412 \cdot 10^5$	$-0.6903 \cdot 10^3$	$0.1175 \cdot 10^2$
$4f_{7/2}$	$0.3138 \cdot 10^5$	$-0.8664 \cdot 10^3$	$0.7176 \cdot 10^1$

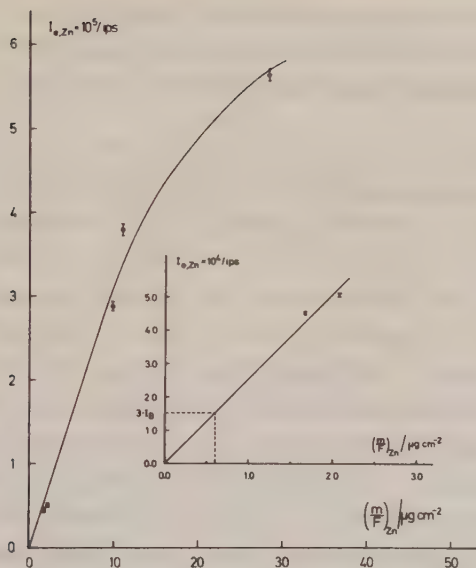


Abb. 4. 15.

Eichung der Photo-
elektronenintensität

$I_{\text{Zn } 2p_{3/2}}$ als Funk-
tion der Zn-Menge

Ursprung und die beiden Messpunkte läuft, und dass eine Intensität $I_{\text{e,Zn}}$ noch quantitativ messbar ist, wenn sie grösser als die dreifache Standardabweichung der Untergrundsignale ist.

Für die kleinste nachweisbare Zn-Massenbelegung gilt dann $(m/F)_{\text{Zn,min}} = 0.6 \mu\text{g cm}^{-2}$. Aus Abb. 4. 15. kann weiter abgelesen werden, dass die Eichung mit Zn nach oben hin bis etwa $15 \mu\text{g cm}^{-2}$ quantitativ benutzt werden kann, die somit als grösste nachweisbare Menge für Zn angesehen werden können.

Ausserdem kann die grösste Menge aus der Streulänge errechnet werden. Nach den Ergebnissen in Abschnitt 4. 3. wird

$\lambda_{\text{exp,Zn } 2p_{3/2}} = 13 \text{ \AA}$ erhalten, was einer Massenbelegung von etwa $1 \mu\text{g cm}^{-2}$ entspricht. Weil quantitative Aussagen bis zu einer Tiefe von ungefähr zwei Streulängen möglich sind, wurde die berechnete grösste nachweisbare Menge als $2 \mu\text{g cm}^{-2}$ er-

mittelt. Die Ursache der widersprechenden Ergebnisse ist offenbar in der Struktur der elektrolysierten Zn-Probe, die als inselförmig betrachtet werden muss.

Weil sich die im Vakuum hergestellten Proben besser zu XPS-Messungen eignen, wurden die Bestimmungsgrenzen einer Au-Probe ermittelt, die für die Sättigungsmessung der Streulänge benutzt worden war. Auf gleiche Weise wie für die Zn-Probe in Abb. 4.15. wurde eine Sättigungskurve für Au-Absorber aufgezeichnet, die Bestimmungsgrenzen von $M_{\text{std}} \sim 1 \cdot 10^{-2} \mu\text{g cm}^{-2}$ bzw. $4,4 \mu\text{g cm}^{-2}$ ergab. Die untere Grenze entspricht 2 % einer Monolage. Bestimmungsgrenzen für einige Elemente wurden auf Grund des Au-Versuchs und der relativen Intensitäten in Abb. 4.4. abgeschätzt. Die nichtbestimmten I_{ej} -Werte können mit Hilfe der Ausgleichsgeraden bzw. -parabeln, deren Koeffizienten sich in Tabelle XVII befinden, extra- bzw. interpoliert werden. Aus Abb. 4.4. ist zu bemerken, dass z.B. die Intensitäten $I_{2p3/2}$ mit einem Faktor von etwa 15 variieren. Unter der Annahme, dass das Peak zu Untergrund Verhältnis für andere Elemente gleich wie das von Au ist, gilt die Variation der Intensitäten auch für die Nachweisgrenzen der entsprechenden Elemente. Die obere Bestimmungsgrenze ist in der Praxis gleich zweimal λ_{exp} . Die Streulängen sind mit der empirischen Formel für λ_{exp} (Abschnitt 4.3.1.) ermittelt worden. Tabelle XVIII gibt die Bestimmungsgrenzen wieder. Die Grenzen sind keineswegs als massgebend anzusehen, sondern vielmehr als richtungsweisend. Schon Zn als Beispiel weist ganz unterschiedliche Bestimmungsgrenzen auf je nach Herstellung der Standardproben. Die Nachweisspanne am Anfang jedes Bereichs ist ein wenig schmaler als am Bereichsende. Der Untergrund aus dem Substrat einer Eielementprobe kann natürlich die untere Grenze

Tabelle XVIII Abgeschätzte Bestimmungsgrenzen für einige
Elemente

Z	Element	nachweisbare Menge/ $\mu\text{g cm}^{-2}$	
		kleinste	grösste
3	Li	0.06	1.4
6	C	0.02	1.5
9	F	0.01	-
11	Na	0.01	0.7
13	Al	0.05	1.8
16	S	0.06	1.6
20	Ca	0.03	1.3
25	Mn	0.01	2.5
30	Zn	0.006	1.8
33	As	0.004	1.0
34	Se	0.02	2.6
42	Mo	0.01	4.1
47	Ag	0.01	4.0
50	Sn	0.01	2.9
56	Ba	0.006	1.6
62	Sm	0.005	2.0
66	Dy	0.004	1.5
73	Ta	0.01	6.3
79	Au	0.01	6.9
83	Bi	0.01	4.1
90	Th	0.007	4.4
92	U	0.006	6.1

beträchtlich anheben. Dasselbe trifft für die obere Grenze infolge der inhomogenen Schicht zu. Wegen der offenbar problematischen Probenpräparation ist XPS am besten als semiquantitative Methode zu betrachten, wobei vor jeder Bestimmung individuell mit probenähnlichen Standards geeicht werden muss. Die Genauigkeit der Methode dürfte um 10-20 % betragen (vgl. Fehler in Abb. 4.4. für die intensivsten Linien sind durchschnittlich $\sim 10\%$).

4.4.2. Messung von Verbindungen und Legierungen

Bei der Eichung der Methode sowie bei praktischen Messungen ist darauf zu achten, dass die Intensitäten sehr unterschiedlich sein können und zwar je nach der Art der Verbindung des gegebenen Elements (34). Das liegt an den verschiedenen Energieverlustprozessen in Verbindungen (53), was wiederum mit der Austrittswahrscheinlichkeit der Photoelektronen ohne unelastische Stöße durch das Molekül zu erklären ist (41). Ausserdem muss die Zersetzungsbeständigkeit der Proben sowohl bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen als auch bei der reinigenden Ionenzerstäubung berücksichtigt werden. Hinzu kommt noch die selektive Ausbeute der Zerstäubung. Die Selektivität beruht auf den verschiedenen Stärken der chemischen Bindungen sowie den unterschiedlichen Massen der Oberflächenatome.

In Legierungen können Anregungen im Leitfähigkeitsband durch die emittierten Photoelektronen auftreten. Diese ziemlich kleinen Energieverluste (0-5 eV) sind die Ursache der Niederenergieflanke in Photoelektronenpeaks, die wegen ihrer Asymmetrie nicht mehr aus der Höhe und Breite auszuwerten sind (33).

Den Elektronen-Loch-Anregungen zufolge sind die gemessenen Intensitäten in Mehrkomponentenproben nicht unbedingt repräsentativ für die Elementkonzentrationen.

Weil die gute absolute Empfindlichkeit der XPS mit angereicherten Einelementproben erreicht wird, sind entsprechende Präparationsmethoden anzuwenden. Parallel mit der vorliegenden Arbeit lief eine Untersuchung der thermischen Zersetzung von Acetylacetonaten zur Probenherstellung (54). Weitere Methoden zur Anreicherung bieten Elektrolyse (11), und Benutzung der Chelatbildner zur Sammlung der Elemente aus wässrigen Proben (52). Die beiden Herstellungsmethoden erlauben den Nachweis einiger Elemente im ppb-Bereich. Zur Untersuchung der festen Partikeln in der Luft mit XPS wurde Zelluloseacetatfilter eingesetzt (55, 56). Bei Filterproben ist das Nachweispotential natürlich nicht am besten, weil die Oberflächenstruktur störende Abschirmeffekte verursachen kann (42). Insgesamt scheint XPS schon Möglichkeiten zur Spurenanalyse zu bieten, unter der Voraussetzung, dass sich die Probenpräparation quantitativ und zuverlässig durchführen lässt.

4.4.3. Vergleich der XPS mit anderen Methoden zu Oberflächenuntersuchungen

Die mit der XPS verwandten Methoden sind hauptsächlich AES, SAM (Auger Electron Spectroscopy, Scanning Auger Microanalysis), SIMS, SSIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry, Scanning SIMS $\cong$ IPM = Ion-Probe Microanalysis), EPM (Electron-Probe Microanalysis), ISS (Ion Scattering Spectrometry) und RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry). Am häufigsten

benutzt werden die Methoden AES, SAM, SIMS und EPM. Die mikroanalytischen Methoden SAM, SSIMS und EPM verfügen über eine gute laterale Auflösung (47). Ausserdem können mit SAM und SSIMS Tiefenprofile ermittelt werden. Dabei wird die Oberfläche mittels Ionenzerstäubung abgetragen, so dass die Änderung der Konzentrationen als Funktion der Zerstäubungsrate messbar wird. Die Schwäche der genannten Methoden in Bezug auf quantitative Analyse liegt eben am Sputtering, das je nach der Massenzahl verschiedene Atome bzw. Moleküle mit unterschiedlicher Ausbeute aus der Oberfläche herausschlägt (50). Während AES und SAM etwa im gleichen Z-Bereich ($Z \geq 3$) wie XPS einzusetzen sind und nur Aussagen über die Art der Elemente geben können, unterscheiden SIMS und SSIMS auch Isotope. Ausserdem kann die chemische Zusammensetzung mit SIMS ermittelt werden (51). Die aus der Literatur (47, 51) ermittelten Nachweisgrenzen sowie einige andere Eigenschaften der Methoden sind in Tabelle XIX wiedergegeben. Die Probenflächen bei XPS (wenigstens einige mm^2) sind verhältnismässig gross im Gegensatz zu AES und SIMS (im μm -Bereich). Bei den letzteren ist es leichter einen intensiven Anregungsstrahl auf eine kleine Fläche zu konzentrieren als bei XPS.

Aus Tabelle XIX geht hervor, dass XPS eine untere Nachweisgrenze von $10^{-3} \mu\text{g cm}^{-2}$ hat, während in Abschnitt 4.4.1. mittels einer Zn-Probe nur $0.6 \mu\text{g cm}^{-2}$ und mit einer Au-Probe $10^{-2} \mu\text{g cm}^{-2}$ ermittelt wurden. Die Nachweisgrenze scheint somit sehr von der Probenherstellung abhängig zu sein. Die Angabe der Tabelle XIX stammt von Brinen und McLure, die $0.015 \mu\text{g Pb}$ nachweisen konnten (11). Ähnliche Mengen von Ca, Th, Hg und Pb sind von Hercules et.al.

Tabelle XIX Vergleich von einigen Oberflächenmethoden (47, 51)

	XPS	AES	SIMS	EPM
Informationstiefe/Å	50	15	2	10000
Nachweis der				
Elemente	ja	ja	ja	ja
Isotope	nein	nein	ja	nein
Verbindungen	chemische Verschiebung	chemische Verschiebung	ja	nein
Nachweisempfindlichkeit				
/Atomlagen	10^{-2}	10^{-3}	10^{-6}	1
/g cm ⁻²	10^{-9}	10^{-10}	10^{-13}	10^{-7}
Variationsfaktor der				
Nachweisempfindlichkeit				
für verschiedene Elemente	20	20	10^3	10
Dauer der Analyse/Std	1	0.5	0.5	1

bestimmt worden (52). Entsprechend der Nachweisempfindlichkeit ist XPS den anderen Methoden unterlegen, jedoch sind quantitative Aussagen mit XPS leichter zu gewinnen als mit AES bzw. SIMS (48). EPM ist eigentlich keine Oberflächenmethode, wie man aus der Informationstiefe schliessen kann. Sie wurde lediglich zum Vergleich mitangeführt.

5. Zusammenfassung

Die Photoelektronenspektroskopie ist in vielen Fällen der Oberflächenanalytik die Methode der Wahl, wobei sie sich gegenüber ähnlichen Verfahren vor allem durch die Möglichkeit zur spezifischen Bestimmung geringster Bestandteile sowie deren Lokalisierung auszeichnet. Die Anwendung der Methode erfordert die Kenntnis der relativen Intensitäten bzw. photoelektrischen Wirkungsquerschnitte. Werte dieser Parameter fehlten bis vor einigen Jahren in der Literatur, wodurch eine direkte Korrelation der Ausgabedaten des Spektrometers mit der Menge der betreffenden Elemente nicht möglich war. Dadurch mussten Standardverfahren angewandt werden, für die zum Teil aufwendige Probenherstellung notwendig ist.

Zur direkten Auswertung der XPS-Spektren trägt diese Arbeit sowohl theoretische als auch experimentelle Grundlagenkenntnisse bei. Speziell im Hinblick auf die Analytik von Metallen wurden die relativen Intensitäten von 35 Reinelementen bestimmt. Parallel dazu wurden Berechnungen der Wirkungsquerschnitte auf Grund der Röntgenabsorptionstheorie für die Elemente der Ordnungszahlen 1-67 durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse aus den experimentellen Bestimmungen und theoretischen Rechnungen sind miteinander in guter Übereinstimmung und denen in jüngster Zeit von Scofield veröffentlichten Daten (17) vergleichbar. Ausserdem müssen auch Streulängen für Photoelektronen ermittelt werden. Dazu wurde auf der Grundlage bisheriger Daten für Streulängen eine Beziehung abgeleitet, die sowohl die Energie- als auch die Absorberabhängigkeit berücksichtigt. Das Verhältnis dieser beiden Parameter zueinander wurde gleichzeitig experimentell überprüft.

Die Anwendung der direkten Auswertungsmethode erfordert ausser den theoretischen Parametern die genaue Kenntnis der instrumentellen Kenngrössen des Spektrometers, wie z.B. des Einflusses der Scanrate, des Röntgenflusses, der Analysatorspannung und der Schlitzbreite sowie der Analysatortransmission, wobei die letzte erstmalig experimentell bestimmt wurde (30). Die Summe der so erhaltenen Ergebnisse ermöglicht die Korrelation der berechneten Wirkungsquerschnitte mit den für die jeweiligen Elemente erhaltenen experimentellen Intensitäten. Dabei wurde die asymmetrische Photoelektronenemission berücksichtigt und zwar mit den von Reilman et. al. (25) errechneten Asymmetrieparametern, die zusammen mit der Streulänge und der Analysatortransmission in Übereinstimmung mit den berechneten Wirkungsquerschnitten waren.

Auf der Grundlage dieser Kenntnisse ist es möglich homogene Oberflächenschichten von Einelementproben im Bereich von etwa 10 ng cm^{-2} bis $6 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ quantitativ zu messen. Ein Vergleich der Werte untereinander erbrachte bei ausreichender Statistik eine Reproduzierbarkeit von 10 %. Auf Grund der charakteristischen Eigenschaften der Methode können bei inhomogenen Proben je nach deren Art die Bestimmungsgrenzen, insbesondere die obere, beträchtlich höher liegen.

6. Danksagungen

Herrn Prof. Dr. K. Starke, unter dessen Leitung und grosszügiger Förderung die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, bin ich zu grossem Dank verpflichtet.

Ferner gilt mein Dank Herrn Dr. M. Janghorbani, der in den Anfangsstadien der Arbeit viele Anregungen gegeben hatte, sowie den Herren Dr. H. Duschner, Dipl. Chem. P. Beyer und Dipl. Chem. K. Wundt für fruchtbare Diskussionen.

Für die Überlassung ihrer Spektrenauswertungsprogramme sei den Herren Dipl. Phys. W. Wätzig und Dipl. Chem. W. Westmeier gedankt, sowie allen übrigen Mitarbeitern, die mich in der Arbeit unterstützt haben.

Für das geduldige und saubere Schreiben der Arbeit gilt mein besonderer Dank meiner Frau.

7. Literaturverzeichnis

- 1) R. Herzog, Z. Phys. 89 (1934) 596.
- 2) E. Purcell, Phys. Rev. 54 (1938) 818.
- 3) H. Robinson, Proc. Roy. Soc. A 104 (1923) 455.
- 4) M. DeBroglie, C. R. Hedb. Séances Acad. Sci. 172 (1921) 274.
- 5) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. -E. Karlsson, I. Lindgren and B. Lindberg, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsal. Ser. IV 20 (1967). "ESCA - Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy".
- 6) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Julius Springer Verlag, Berlin 1931.
- 7) D. W. Turner and M. I. Al-Joboury, J. Chem. Phys. 37 (1962) 3007.
- 8) L. A. Harris, J. Appl. Phys. 39 (1968) 1419.
- 9) B. Wannberg, U. Gelius and K. Siegbahn, J. Phys. E 7 (1974) 149.
- 10) K. D. Sevier, Low Energy Electron Spectrometry, John Wiley & Sons Inc., New York 1972, S. 220-241.
- 11) J. S. Brinen and J. E. McClure, J. Electron Spectrosc. 4 (1974) 243.
- 12) M. M. Millard, Adv. Exp. Med. Biol. 48 (1974) 589.
- 13) R. Holm und J. Ohnsorge, Arch. orthop. Unfall-Chir. 82 (1975) 263.
- 14) D. M. Hercules, Anal. Chem. 48 (1976) 294 R.
- 15) W. J. Carter, G. K. Schweizer and T. A. Carlson, J. Electron Spectrosc. 5 (1974) 827.

- 16) V. I. Nefedov, N. P. Sergushin, I. M. Band and M. B. Trzhaskovskaja, J. Electron Spectrosc. 2 (1973) 383.
V. I. Nefedov, N. P. Sergushin, Y. V. Salyn, I. M. Band and M. B. Trzhaskovskaya, J. Electron Spectrosc. 7 (1975) 175.
- 17) J. H. Scofield, J. Electron Spectrosc. 8 (1976) 129.
- 18) W. H. McMaster, N. K. DelGrande, J. H. Mallet and J. H. Hubbell, UCRL-50174 Sec. II Rev. 1, LRL, University of California 1969.
- 19) E. H. S. Burhop, J. Phys. Rad. 16 (1955) 625.
- 20) H. Kanter, Phys. Rev. B 1 (1970) 522.
- 21) J. J. Quinn, Phys. Rev. 126 (1962) 1453.
- 22) K. Siegbahn, Ed., Alpha-, Beta and Gamma-Ray Spectroscopy, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1968, S. 12.
- 23) C. D. Brundle, J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 212.
- 24) D. R. Penn, J. Electron Spectrosc. 9 (1976) 29.
- 25) R. F. Reilman, A. Msezane and S. T. Manson, J. Electron Spectrosc. 8 (1976) 389.
- 26) C. R. Brundle, M. W. Roberts, D. Latham and K. Yates, J. Electron Spectrosc. 3 (1974) 241.
- 27) M. Janghorbani, M. Vulli and K. Starke, Anal. Chem. 47 (1975) 2200.
- 28) P. F. Hedén, L. I. Johansson and S. -E. Karlsson, Research Report LiTh-IFM-R-43, Linköping University, Dept. of Physics and Measurement Technology, Sweden 1973.
F. Bordoni, Nucl. Instr. and Meth. 97 (1971) 405.
- 29) J. C. Helmer and N. H. Weichert, Appl. Phys. Lett. 13 (1968) 266.
- 30) M. Vulli and K. Starke, J. Phys. E 10 (1977) 158.

- 31) T. C. Loomis and H. D. Keith, X-Ray Spectrom. 5 (1976) 104.
- 32) M. Vulli, M. Janghorbani and K. Starke, Anal. Chim. Acta 82 (1976) 121.
- 33) G. K. Wertheim and S. Hufner, J. inorg. nucl. Chem. 38 (1975) 1701.
- 34) C. D. Wagner, Anal. Chem. 44 (1972) 1050.
- 35) M. Vulli, Vacuum 26 (1976) 105.
- 36) N. Beatham and A. F. Orchard, J. Electron Spectrosc. 9 (1976) 129.
- 37) G. Sauerbrey, Phys. Verhandl. 8 (1957) 113.
- 38) G. Sauerbrey, Z. Phys. 155 (1959) 206.
J. C. Bruyere, J. Phys. Rad. 21 A (1960) 222.
D. Hillecke und R. Niedermayer, Vakuum-Tech. 14 (1965) 69.
H. K. Pulker und H. Hilbrand, Z. ang. Phys. 23 (1967) 15.
- 39) F. Wehking, Diplomarbeit, Institut für Experimentalphysik,
T. U. Clausthal 1971.
- 40) M. Janghorbani and M. Vulli, Progress Report Feb. 1975,
F. B. 14 Kernchemie, Philipps-Universität, D-3550 Marburg.
- 41) K. T. Ng and D. M. Hercules, J. Electron Spectrosc. 7 (1975) 257.
- 42) C. S. Fadley, R. J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov and
S. Å. L. Bergström, J. Electron Spectrosc. 4 (1974) 93.
- 43) G. Zinsmeister, Thin Solid Films 2 (1968) 497.,
 ibid 4 (1969) 363.,
 ibid 7 (1971) 51.,
 Vakuum-Tech. 22 (1973) 85.

- 44) S. Fujiwara, H. Terajima and S. Ozawa, J. Appl. Phys. 45 (1974) 4242.
- 45) W. Wätzig, ISOLDE Internal Report, 1973, CERN, Geneva, Switzerland.
- 46) W. Wätzig, F. Picard, C. Lissing, CAOS: Computer Analysis of Spectra, Université Paris Sud, IPNO-75-03 (1975).
- 47) R. E. Honig, Thin Solid Films 31 (1976) 89.
- 48) R. Holm und E. -M. Horn, Metalloberfläche, Angew. Elektrochemie 28 (1974) 490.
- 49) R. Holm, Vakuum-Tech. 23 (1974) 208.
- 50) O. Almen and G. Bruce, Nucl. Instr. and Meth. 11 (1961) 257.
- 51) A. Benninghoven, Appl. Phys. 1 (1973) 3.
- 52) D. M. Hercules, L. E. Cox, S. Onisick, G. D. Nichols and J. D. Carver, Anal. Chem. 45 (1973) 1973.
- 53) R. S. Swingle, Anal. Chem. 47 (1975) 21.
- 54) P. Beyer, Diplomarbeit, Fachbereich Physikalische Chemie, Kernchemie, Philipps-Universität, Marburg/Lahn, 1977.
- 55) G. R. Grieger, International Laboratory, Sept/Oct 1976, 33.
- 56) T. Novakov, Proc. Joint Conf. Sensing Environ. Pollutants, Pittsburgh, Pa., 1973, S. 197.

Lebenslauf

Am 14. 9. 1946 wurde ich in Jämsä/Finnland als zweites von vier Kindern des im Jahre 1972 verstorbenen Schreiners Uuno Vulli und seiner Ehefrau Anna-Liisa, geb. Hakojärvi, geboren.

In den Jahren 1953-1966 besuchte ich die Volksschule und das Gymnasium in Jämsä, in dem ich das Abitur im Mai 1966 ablegte. Den Wehrdienst leistete ich in der Zeit von Oktober 1966 bis September 1967 ab, nachdem ich als Student in die Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Jyväskylä aufgenommen wurde. Im Studienjahr 1968-1969 war ich als Physiklehrer in der Realschule Jämsä tätig.

Seit 1970 bin ich verheiratet.

Am 24. Februar 1971 bestand ich die Prüfung zum Kandidaten der Naturwissenschaften in der Physik, am 4. April 1973 das Kandidatexamen der Philosophie. Von Januar 1972 bis August 1973 arbeitete ich als Assistent am Institut für Physik der Universität Jyväskylä.

Seit September 1973 bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Kernchemie der Philipps-Universität beschäftigt.

Die vorliegende Dissertation entstand unter der Leitung von Prof. Dr. K. Starke in der Zeit von Februar 1974 bis Mai 1977.

City Schnelldruck, Marcusstraße 10, 8700 Würzburg